



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

División Académica de Ciencias Básicas



TESIS

**Fe/SBA-15 modificado con titania y alúmina en la reacción de
Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales

PRESENTA:

I.Q.P. Dulce Yazmín López Chico

DIRECTORES DE TESIS:

Dra. Hermicenda Pérez Vidal (DACB)
Dra. María Antonia Lunagómez Rocha (DACB)

Cunduacán, Tabasco.

Mayo 2018.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

21 de mayo de 2018

Dulce Yazmín López Chico

Maestría en Ciencias
con orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Fe/SBA-15 modificado con Titania y Alúmina en la reacción de Oxidación catalítica vía húmeda del Fenol"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente



Dr. Gerardo Delgadillo
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
**Consortio de
Universidades
Mexicanas**
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **Fe/SBA-15 MODIFICADO CON TITANIA Y ALÚMINA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA VÍA HÚMEDA DEL FENOL**, de la cual soy autora y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes mencionado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de a tesis mencionada y para fines estipulados en éste documento.

Se firma el documento en la ciudad de Cárdenas, Tabasco a los 24 días del mes de Mayo del año 2018.

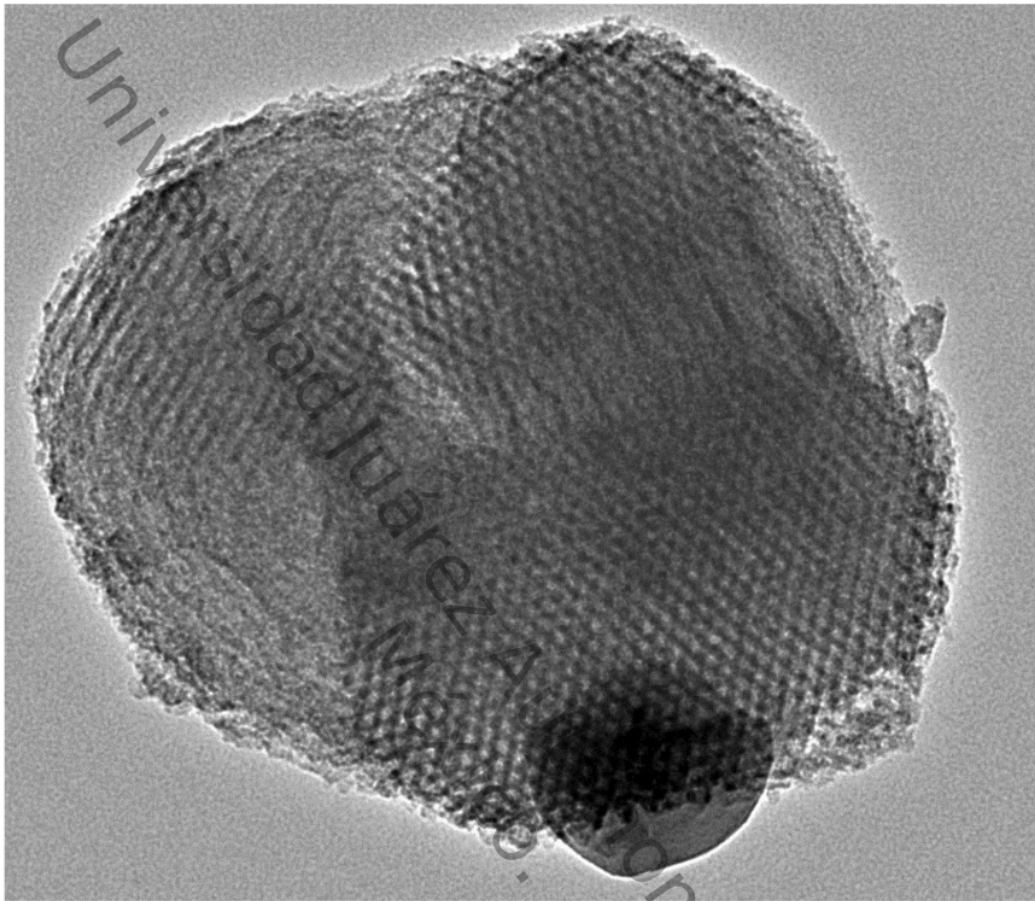
AUTORIZO



Ing. Dulce Yazmín López Chico

Matricula: 152A16007

La Tesista



"Continúa estudiando;
el cansancio es temporal,
la satisfacción y los logros
son para siempre"...

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Este trabajo de investigación fue realizado en el Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

A la comisión revisora:

Quienes dedicaron su tiempo a la revisión de este trabajo y contribuyeron con sus valiosas observaciones:

1. Dra. Hermicenda Pérez Vidal
2. Dra. María Antonia Lunagómez Rocha
3. Dr. Durvel de la Cruz Romero
4. Dr. Ignacio Cuauhtémoc López
5. Dr. Adrián Cervantes Uribe

A la Dra. Hermicenda Pérez Vidal por ser mi directora de Tesis, maestra y amiga, por compartir conmigo sus conocimientos y apoyarme en la realización de este trabajo y a la Dra. María Antonia Lunagómez Rocha por ser igual maestra y amiga y por haberme brindado su apoyo y confianza en el asesoramiento y la realización de este proyecto.

Al Dr. Ciro Márquez de la UNAM por su valiosa colaboración en la parte de caracterización de ICP de los catalizadores, a Nayi Cristell Castillo Gallegos por la orientación en los equipos de Fisisorción, Cromatografía de Gases y UV-Vis, que se realizaron en el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, UJAT.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante estos dos años de estudio durante el postgrado, mediante el proyecto con número (CVU) 703072.

A la UJAT por el financiamiento a través del proyecto de programa de fomento a la investigación 2015 (PFI) clave UJAT-IB201526.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido llegar a este momento tan importante en mi vida, teniendo a mi lado a mis seres amados.

A mis padres el Sr. Samuel López y Ma. de Jesús Chico por ser mi ejemplo y mis guías, por apoyarme incondicionalmente a alcanzar mis sueños, por la confianza que han depositado en mí y por todo el amor que me han dado.

A mis hermanos Miguel, Samuel y Adriana por darme el aliento necesario para seguir adelante cuando todo parece imposible.

A mis sobrinos Daniel y Fabián, por ser mis motores y estar siempre a mi lado, haciendo de mis días, días inolvidables.

A Sebastián por ser el amor de mi vida, por estar a mi lado en los momentos difíciles, por enseñarme a ver la vida de otra manera y no permitir que abandone mis sueños y mis metas, por compartir tú vida conmigo y por ser mi mejor amigo.

¡Gracias!

RESUMEN

En este trabajo se reportan las propiedades Fisicoquímicas del Hierro (Fe) soportado en un material mesoporoso ordenado tipo SBA-15; el soporte se modificó con TiO_2 (1, 3, y 5 % en peso) y Al_2O_3 (5, 10, y 20 % en peso). La incorporación de Fe a los soportes SBA-15 y SBA-15 modificado con Titania y Alúmina se realizó por impregnación a volumen de poro (post-síntesis). Se adicionaron las cantidades de cloruro férrico (FeCl_3) necesarias para lograr los porcentajes deseados de Fe (5, 10 y 20 % peso). El catalizador Fe/SBA-15 con 10 % de contenido metálico se calcinó en aire a 750 °C y los catalizadores 5 y 20 % se calcinaron en aire y se redujeron con Hidrógeno.

La estructura cristalina fue analizada por Difracción de Rayos X (DRX's) a alto y bajo ángulo; y la morfología de los catalizadores por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con EDS y Microscopia Electrónica de Transmisión a Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Las áreas superficiales específicas de las muestras se evaluaron por Fisisorción de Nitrógeno (N_2), las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno usando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) y el diámetro de poro por el método BJH (Barret, Joyner y Halenda). El grado de coordinación de las especies de Titania y Alúmina se caracterizó por Espectrofotometría UV-Vis. La concentración del metal depositado sobre el soporte se analizó por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés).

Los materiales fueron evaluados en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del Fenol. Los resultados muestran textura, estructura y morfología acorde a lo reportado en la literatura especializada; el catalizador que presentó mejor resultado en cuanto a la actividad catalítica fue el Fe (20 %)/SBA-15 con un 60 % de degradación.

Índice

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES	5
AGRADECIMIENTOS	6
RESUMEN.....	7
Índice de figuras	9
Índice de tablas.....	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	15
Objetivo general.....	15
Objetivos específicos	15
JUSTIFICACIÓN	16
CAPÍTULO 1	18
1.1 Antecedentes	18
CAPÍTULO 2	20
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1 Materiales Mesoporosos	20
2.2 SBA-15.....	21
2.2.1 Características	21
2.3 Fenol	22
2.4 Reacción de oxidación del Fenol.....	24
2.5 Propiedades estructurales y catalíticas de la Titania (TiO ₂).....	24
2.6 Generalidades de la Alúmina (Al ₂ O ₃)	26
CAPÍTULO 3	28
PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Síntesis de soportes y catalizadores	28
3.1.1 SBA-15	28
3.1.2 SBA-15-TiO ₂	29
3.1.3 SBA-15-Al ₂ O ₃	30
3.1.4 Fe/SBA-15, Fe/SBA-15-Al ₂ O ₃ , Fe/SBA-15-TiO ₂	31
3.2 Caracterización Físicoquímica.....	33
3.2.1 Fisisorción de Nitrógeno (N ₂)	33

3.2.2 Difracción de Rayos X	33
3.2.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	34
3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	34
3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	35
3.2.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	35
3.3 Evaluación catalítica.....	36
3.3.1 Pruebas de Actividad Catalítica en la Oxidación Catalítica por Vía Húmeda del Fenol.....	36
3.3.2 Cromatografía de Gases (CG)	37
CAPÍTULO 4	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1 Fisisorción de Nitrógeno (N ₂) de los soportes y catalizadores	38
4.2 Difracción de Rayos X.....	45
4.2.1 Difracción de Rayos X a Alto Ángulo	45
4.2.2 Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo.....	48
4.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	51
4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	56
4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	61
4.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)...	65
CAPÍTULO 5	67
EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	67
5.1 Pruebas de Actividad Catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol	67
CONCLUSIONES.....	72
REFERENCIAS	74
ANEXOS.....	78

Índice de figuras

Figura 1. Imagen del arreglo de la SBA-15.....	21
Figura 2. Estructura química del Fenol	23
Figura 3. Esquema del mecanismo de oxidación del Fenol.....	24
Figura 4. Estructuras de las diferentes fases del TiO_2 , a) Brookita, b) Anatasa, c) Rutilo y d) Monoclínica.....	25
Figura 5. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina.....	27
Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis del SBA-15.....	29
Figura 7. Diagrama de flujo de la impregnación de TiO_2 a la SBA-15	30
Figura 8. Diagrama de flujo de la impregnación de la Al_2O_3 a la SBA-15.....	31
Figura 9. Diagrama de flujo de la impregnación de los soportes TiO_2 y Al_2O_3 con la sal precursora FeCl_3	32
Figura 10. Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL	36
Figura 11. Cromatógrafo de Gas con Detector de Ionización de Flama (FID). PerkinElmer..	37
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes SBA-15, SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %).....	39
Figura 13. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15, SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20%).....	39
Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes SBA-15, SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %).....	40
Figura 15. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15, SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %).....	40
Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.....	41
Figura 17. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15	41
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %).....	42
Figura 19. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %).....	42
Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %)	43
Figura 21. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %)	43

Figura 22. Difractogramas de los soportes SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5 %) y SBA-15-Al ₂ O ₃ (5, 10, 20 %).....	45
Figura 23. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.....	46
Figura 24. Difractogramas de los catalizadores Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5 %) y Fe (20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5, 10, 20 %).	47
Figura 25. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.....	48
Figura 26. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5 %). ..	49
Figura 27. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5,10, 20 %).50	
Figura 28. Espectros UV-Vis de los soportes SBA-15, SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5 %)	52
Figura 29. Espectros UV-Vis de los soportes SBA-15, SBA-15-Al ₂ O ₃ (5, 10, 20 %).	53
Figura 30. Espectros UV-Vis de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.....	53
Figura 31. Espectros UV-Vis de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5%)	54
Figura 32. Espectros UV-Vis de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5, 10, 20 %).	55
Figura 33. Mapeo elemental por MEB del soporte SBA-15.	57
Figura 34. Mapeo elemental por MEB del catalizador Fe (10 %)/SBA-15	58
Figura 35. Mapeo elemental por MEB del catalizador Fe (20 %)/SBA-15	59
Figura 36. Gráfico obtenido del programa Digital Micrograph, para obtener las distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %).....	61
Figura 37. Gráfico obtenido del programa Digital Micrograph, para obtener las distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15.....	62
Figura 38. Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %). ..	63
Figura 39. Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Fe (20 %)/SBA-15.	64
Figura 40. Degradación de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA15.....	67
Figura 41. OCVH del Fenol en los catalizadores: SBA-15, Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1, 3, 5 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.	68
Figura 42. Mecanismo de reacción del Fe en la degradación de Fenol	71

Índice de tablas

Tabla 1. Características de la SBA-15.....	22
Tabla 2. Propiedades físicas del Fenol.....	22
Tabla 3. Soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo	32
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores	44
Tabla 5. Valores de red hexagonal y espesor de pared (t) de los siguientes catalizadores ..	49
Tabla 6. Números de coordinación con su geometría respectiva	52
Tabla 7. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los materiales SBA-15, Fe (10 %)/SBA-15 y Fe (20 %)/SBA-15.	60
Tabla 8. Distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %) ..	61
Tabla 9. Distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15.....	62
Tabla 10. Elementos encontrados en los diferentes catalizadores.	65
Tabla 11. Porcentaje de los elementos químicos encontrados en los catalizadores analizados, antes y después de la reacción.	65
Tabla 12. Intermediarios de la oxidación de Fenol para los diferentes catalizadores.....	69

INTRODUCCIÓN

Los vertimientos de aguas residuales industriales a los cuerpos de agua son los que mayor afectación causan al medio ambiente, debido a que presentan fluctuaciones en cuanto a su composición y caudal. Además, contienen compuestos peligrosos, tóxicos y/o bioacumulables.

La problemática generada por las descargas de éste tipo de agua ha llevado a controles más rígidos y exigentes por partes de las autoridades ambientales. La vigilancia de los índices de contaminación convencionales como Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST) y microorganismos patógenos, ha exaltado la importancia de considerarse adicionalmente otros contaminantes específicos como pesticidas, compuestos fenólicos, metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevada toxicidad [1].

La contaminación del agua es un problema que ha llamado la atención de todos los habitantes del planeta, el desarrollo de cada país lleva consigo la producción de nuevos compuestos que favorecen o facilitan, de alguna forma, las diferentes actividades humanas. El uso de estos compuestos altera la calidad o el equilibrio del agua, provocando la contaminación de este recurso natural. Entre estos compuestos se encuentran el Fenol que al reaccionar con cloro utilizado en la mayoría de los países para el tratamiento de agua potable, forma compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y más resistentes a la biodegradación que el mismo Fenol [1].

La actividad esterilizante del Fenol fue descubierta por el cirujano inglés Joseph Lister en 1865. La actividad germicida del Fenol parece estar asociada a su capacidad de desnaturalización de proteínas. Por otro lado, el Fenol tiene efectos en la salud relevantes para los humanos. La fabricación y el transporte de Fenol, así como sus múltiples usos, pueden provocar la exposición de los trabajadores a esta sustancia, a través de la inhalación, la ingestión, el contacto con los ojos o la piel. La absorción a través de la piel puede causar quemaduras y también al contacto con los ojos. El resultado de una sobreexposición de Fenol puede causar: comas, convulsiones, cianosis y muerte. Internamente, el Fenol afecta el hígado, los riñones, los pulmones y el sistema vascular. La ingestión de 1 g de Fenol es mortal para el hombre [2].

Es necesaria ¹⁷ la eliminación completa de Fenol de las aguas residuales antes que éstas sean vertidas a los cauces naturales. El proceso de Oxidación Catalítica Vía Húmeda ha demostrado ser eficiente en la destrucción de este contaminante reduciendo las condiciones de presión y de temperatura de reacción debido a la presencia del catalizador.

Este estudio está enfocado a la síntesis y caracterización del material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 modificado con Titania y Alúmina, que se utilizó como soporte de especies de Fe variando la carga del metal. La síntesis se realizó por el método sol-gel y la adición del metal Fe por impregnación a volumen de poro. Los materiales se evaluaron en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) de Fenol. ¹² La OCVH es una técnica utilizada para oxidar totalmente a los contaminantes en fase acuosa que son difíciles de destruir por otros métodos de tratamiento o que son resistentes a la biodegradación. Se realizó la caracterización textural, estructural y morfológica por diferentes técnicas analíticas tales como: Fisisorción de Nitrógeno (N₂), Difracción de Rayos X (DRX's), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión a Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) principalmente; para así conocer la potencialidad de los catalizadores. Se evaluaron en un reactor no continuo tipo Bach. Para identificar los productos de la reacción se analizó por Cromatografía de Gases (CG).

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores de: Fe/SBA-15, Fe/SBA-15-TiO₂, Fe/SBA-15-Al₂O₃ empleando diferente contenido de TiO₂ (1, 3 y 5 % en peso) y Al₂O₃ (5, 10 y 20 % en peso), con la adición de Fe al 5, 10 y 20 % en peso. Para estudiar el efecto de TiO₂, Al₂O₃ y Fe en la reacción de Oxidación Catalítica del Fenol.

Objetivos específicos

1. Sintetizar los soportes mesoporosos ordenados tipo SBA-15, modificados con Titania (SBA-15-TiO₂) y Alúmina (SBA-15-Al₂O₃), por el método sol-gel.
2. Estudiar el efecto de la adición de TiO₂ (1, 3 y 5 % en peso) y Al₂O₃ (5, 10 y 20 % en peso) a los soportes por el método de impregnación a volumen de poro (post-síntesis).
3. Sintetizar catalizadores a base de Fe disperso sobre los soportes sintetizados (SBA-15, SBA-15-TiO₂ y SBA-15-Al₂O₃).
4. Estudiar el efecto de diferentes cargas metálicas de Fe (5, 10, y 20 % en peso). Empleando el método impregnación a volumen de poro.
5. Analizar las caracterizaciones Físicoquímicas de los materiales catalíticos sintetizados con los resultados de actividad en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH).

JUSTIFICACIÓN

Los recursos naturales disponibles de agua dulce son cada vez más susceptibles de contaminarse debido al aumento de su extracción por diversas actividades humanas. La rápida industrialización y urbanización mundial han creado un gran número de nuevos efluentes acuosos que contienen contaminantes tóxicos y peligrosos, siendo en su mayoría refractarios para ser modificados de forma natural. En particular, los compuestos orgánicos como los fenoles se encuentran entre las sustancias más tóxicas y no biodegradables que se encuentran con frecuencia en muchas aplicaciones industriales. Actualmente el Fenol a nivel mundial se produce a una tasa de alrededor de 6 millones de Toneladas por año [3]. Es una materia prima común para la producción de una amplia variedad de compuestos orgánicos, por ejemplo: productos farmacéuticos, antioxidantes, resinas fenólicas, nylon, fibras, pirogenación y gasificación del carbón, en la industria petroquímica etc., en consecuencia grandes volúmenes de aguas residuales contienen estos compuestos. Por lo tanto, el tratamiento y control para el re-uso de aguas residuales provenientes de procesos industriales son una contribución obligatoria para el suministro sostenible de agua dulce para las futuras generaciones.

El Fenol es un compuesto tóxico que reduce la actividad enzimática [4], da sabores desagradables al agua potable en concentraciones muy bajas. En aguas cloradas se pueden formar fenoles policlorados tóxicos. La Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha establecido un estándar de purificación de agua de Fenol de menos de 1.0 g/L en aguas superficiales y ha clasificado al Fenol como grupo D, no clasificable como carcinógeno humano [5]. Efluentes industriales que contienen fenoles requieren un tratamiento adecuado antes de ser vertidas al medio ambiente. Por lo que las legislaciones ambientales son cada vez más estrictas, lo cual promueve el desarrollo de investigaciones básicas referentes al impulso de tecnologías más eficientes y de bajo costo, pues las soluciones existentes (incineración, tratamientos biológicos) ya no son viables.

Por lo anterior, la catálisis ambiental juega un papel importante al desarrollar catalizadores para la minimización de residuos de síntesis, con rutas catalíticas alternativas de compuestos importantes, sin la formación de subproductos ambientalmente no deseados y disminución de las emisiones por medio de la descomposición de compuestos inaceptables mediante el

uso de catalizadores. La minimización de residuos está relacionada con la reacción, selectividad y por lo tanto, la elección apropiada del catalizador juega un papel decisivo. En este estudio se eligió Fe como fase activa que nos permitirá comparar costos beneficios. Las fases activas más usadas son óxidos de metales de transición (Fe_2O_3). Estos presentan una menor efectividad, pero se desactivan menos y son más baratos. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador que funcione de manera adecuada en una u otra ruta de reacción es el desafío de este proyecto.

Por lo que esta investigación se enfoca al estudio básico de la síntesis, características Fisicoquímicas y actividad catalítica de Fe soportado en una sílice mesoporosa ordenada tipo SBA-15, misma que aporta grandes áreas específicas y, se modificará con heteroátomos de Ti y Al para analizar el efecto en la estabilidad y acidez de los materiales en la oxidación catalítica del Fenol, considerado este compuesto como uno de los contaminantes orgánicos modelo en los estudios de degradación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales.

CAPÍTULO 1

1.1 Antecedentes

Actualmente, diversas investigaciones desarrolladas en el área ambiental dan atención especial a la remoción de compuestos orgánicos tóxicos presentes en los efluentes líquidos domésticos e industriales. Hay compuestos orgánicos que son blancos de estudios en razón de las crecientes exigencias por parte de la opinión pública mundial y de las legislaciones ambientales de los países, cada vez más rigurosas, con respecto a la calidad de los recursos hídricos. La elevada toxicidad y olor desagradable hacen que estos compuestos sean considerados como de alto riesgo para la salud del hombre y preservación del ecosistema [6].

Se están desarrollando varias técnicas para el tratamiento de efluentes líquidos con el objetivo de la degradación completa de compuestos orgánicos. El tratamiento biológico se destaca por su aplicación en la mayoría de los casos, sin embargo, para residuos concentrados se vuelve inadecuado. Adicionalmente, los efluentes líquidos pueden contener componentes no biodegradables o tóxicos para los microorganismos debido a la naturaleza de sus contaminantes o su presencia en altas concentraciones, por encima de 500 mg/L [7].

Una alternativa al tratamiento biológico es la incineración, más su uso se encuentra limitado cuando la Demanda Química de Oxígeno (DQO) es muy alta, por debajo 200 g/L, debido a la cantidad de energía requerida. Recientemente se está investigando en procesos de tratamiento que incluyen el uso de ozono, radiación UV y procesos de oxidación avanzada. Sin embargo, hay aspectos económicos que limitan su aplicación para el tratamiento de micro-contaminantes refractarios. Otro de los procesos de destrucción de contaminantes es la Oxidación por Vía Húmeda (OVH), el cual consiste en una oxidación en medio acuoso a altas temperaturas utilizando oxígeno puro o aire a alta presión como oxidante para mantener la fase líquida [8].

Un proceso alternativo es la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) que es típicamente aplicable para el tratamiento de efluentes acuosos que son muy diluidos para ser incinerados, y muy concentrados para aplicar un tratamiento biológico. La (OCVH) es un

proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en forma disuelta o en suspensión en el efluente líquido. La diferencia con el tratamiento OVH es el uso de catalizadores. La utilización de catalizadores permite reducir las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad a CO_2 capaz de reducir las condiciones de presión entre 5-20 bares y temperatura entre 100-200 °C dependiendo del contaminante a tratar [9], lo cual hace que este proceso sea menos costoso para su aplicación industrial. Es por ello que el desarrollo de catalizadores para ser aplicados en este proceso es una alternativa.

1 Para este trabajo de investigación se eligió Fenol como compuesto orgánico modelo para el estudio de la (OCVH). Los catalizadores utilizados en los procesos de oxidación húmeda, presentan una pérdida de actividad por la deposición de compuestos poliméricos en la superficie de los puntos activos, teniendo que desarrollar nuevos catalizadores así como otros elementos que puedan actuar conjuntamente como promotores y minimicen el proceso de desactivación [10]. El uso de soportes proporciona grandes áreas superficiales con poca cantidad de material activo y es económicamente viable teniendo en cuenta el costo de los metales (plata, oro, níquel, rodio, platino, paladio, etc.) utilizados en las reacciones industriales. Los catalizadores soportados a base de metales como el paladio, platino, rutenio, iridio, rodio y hierro [10-12], han demostrado ser eficientes para este tipo de tratamiento ya que son estables en medio acuoso, es decir se quedan en el soporte. Los primeros estudios sobre los procesos de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno se utilizaron con sales metálicas (mayoritariamente de Hierro) como catalizadores homogéneos en las reacciones tipo Fenton. Estos sistemas se han aplicado con éxito para la oxidación de diversos compuestos, entre ellos el Fenol y sus derivados. Sin embargo, en general se prefiere el uso de catalizadores sólidos que puedan recuperarse por una simple operación de separación y reutilizarse en el proceso de tratamiento. Por esta razón en la actualidad se encuentran en estudio diferentes variantes de sistemas catalíticos que puedan trabajar con los iones activos sobre un soporte sólido. En este estudio se utilizó como soporte un material de sílice mesoporosa modificada con Titanía y Alúmina en la (OCVH) del Fenol.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiales Mesoporosos

Los materiales porosos son usados técnicamente como adsorbentes, catalizadores y soporte para los catalizadores que tengan su propia área superficial. De acuerdo con la definición IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases: Microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm).

Las Sílices Mesoporosas Ordenadas (OMS, por sus siglas en inglés) con un tamaño de poro uniforme y una gran área superficial específica, proveen una plataforma especial para el desarrollo en el avance de los materiales con diferentes funciones químicas [13]. Los materiales mesoporosos son ampliamente utilizados como catalizador y sustratos para síntesis de los nanomateriales por su gran orden y los canales mesoporosos uniformes y su gran área superficial (usualmente más de 800 m²g⁻¹). Los canales ordenados uniformemente de los materiales mesoporosos pueden controlar el tamaño de la partícula del TiO₂ y pueden prevenir eficientemente la aglomeración de las partículas. La sílice pura no tiene sitios activos en sus matrices. Los sitios activos pueden ser generados por modificación vía química. Los principales materiales mesoporosos son el SBA-15 y el MCM-41.

Desde el descubrimiento de sílice mesoporosa en 1992, la incorporación de óxido de titanio en la sílice mesoporosa se ha investigado ampliamente [14-16], así como la implantación de aluminio, óxidos de tierras raras y óxidos de hierro [17-18]. La sílice modificada con Titania, aporta al material mayor estabilidad térmica, alta área específica, disminución de la microporosidad y mayor actividad catalítica [19]. La introducción de iones metálicos tales como Fe³⁺ en la SBA-15 es muy complejo dada la dificultad de la formación de enlaces Fe-O-Si en condiciones de síntesis fuertemente ácidas como es el caso de la SBA-15. Sin embargo, estudios previos reportan que la adición de especies de aluminio durante la síntesis permite la incorporación del Fe en la estructura de la SBA-15 [20].

2.2 SBA-15

La sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) se designó como material SBA-15, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde los desarrollaron por primera vez en 1998 [21]. Su gran diámetro de poro (50 a 300 Å) una delgada pared le proporciona al material una alta estabilidad hidrotérmica comparado con la familia M41S [22]. La introducción de heteroátomos en las paredes de los materiales mesoporosos es de gran importancia en catálisis. La estructura porosa y sus excelentes propiedades texturales permiten una fácil difusión de las moléculas reactivas antes y después de la reacción, lo cual hace al material SBA-15 un soporte catalítico ideal [23].

Algunos métodos para incorporar metales en SBA-15 son impregnación en fase húmeda e intercambio iónico principalmente. Algunas investigaciones han impregnado diferentes metales de transición como Al, Au, Zr, Pt, Ce y Ti en SBA-15 para degradar diferentes contaminantes tales como colorantes, clorofenol, rodamina 6G y Fenol [11, 17, 18, 24].

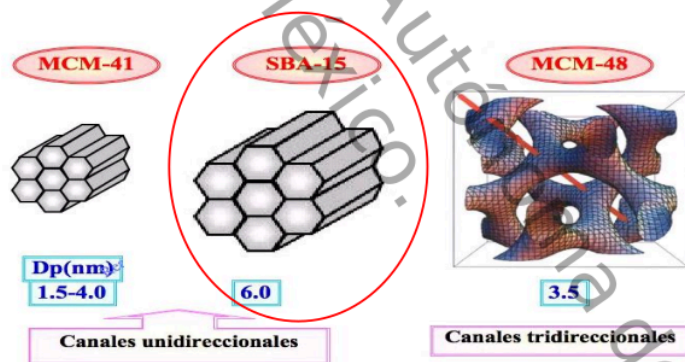


Figura 1. Imagen del arreglo de la SBA-15.

2.2.1 Características

En la Tabla 1, se muestran las características de la SBA-15. El descubrimiento del material SBA-15 ha ampliado la aplicación de los materiales mesoporosos en la adsorción y la catálisis. El arreglo hexagonal (Figura 1) y el gran orden que posee la SBA-15 presentan varias ventajas como una gran área superficial, gran volumen de poro, tamaño de poro promedio, delgadas paredes de poro, buena estabilidad y un muy buen rendimiento como adsorbente.

Tabla 1. Características de la SBA-15

Características	Valor	Unidades
Poros cilíndricos sin ramificaciones		
Periodicidad-red hexagonal		
Alta superficie específica	700-1400	m ² /g
Grosor de las paredes de sílice	2.97	nm
Diámetro de poro	2-30	nm
Volumen de poro	1.0	cm ³ /g
Presentan microporosidad	0.05 a 0.20	cm ³ /g.

2.3 Fenol

22

El Fenol fue aislado por primer vez en 1834 a partir del alquitrán de carbón y se le denominó ácido carbólico. Este fue el único método de obtención hasta la Primera Guerra Mundial donde se consiguió su síntesis a partir de la sulfonación del benceno y la hidrólisis posterior del sulfonato. La vía sintética es el predominante hoy día. Sus propiedades físicas se destacan en la Tabla 2.

Fenol (también llamado ácido carbólico, ácido fénico, alcohol fenílico, ácido fenílico, fenilhidróxido, hidrato de fenilo, oxibenceno o hidroxibenceno) en su forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C₆H₅OH, y tiene un punto de fusión de 43 °C y un punto de ebullición de 182 °C. El Fenol es conocido también como ácido (pupu) fénico, cuya K_a es de 1.3×10⁻¹⁰. Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno.

Tabla 2. Propiedades físicas del Fenol

Propiedad	Valor	Unidades
Peso molecular	94.14	
Estado (25 °C)	Sólido cristalino	
Color	Blanco	
Solubilidad	9.3	g/100 g de H ₂ O
Densidad	1.132	g/cm ³
Punto de congelación	40.91	°C
Punto de ebullición	182	°C
Calor específico a 4.0 °C (sólido)	0.296	Cal/g °C
Viscosidad (60 °C)	2.47	cSt

¹⁶ Industrialmente se obtiene mediante agua de cumeno (isopropil benceno) a hidroperóxido de cumeno, que posteriormente, en presencia de un ácido, se transforma en Fenol y acetona, que se separan por destilación.

Se puede detectar el sabor y el olor del Fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El Fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una disolución con agua. El Fenol se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con fuego.

¹⁶ El Fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. El Fenol es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante, también para producir agroquímicos, bisfenol A (materia prima para producir resinas epoxi y policarbonatos), en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta.

De ser ingerido en altas concentraciones, puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria. Era la sustancia utilizada en los campos de concentración nazis desde agosto de 1941 para disponer de las llamadas "inyecciones letales" (inyección de Fenol de 10 cm³).

¹⁵ La estructura básica de los compuestos fenólicos (Figura 2) es el benceno, un anillo aromático de 6 átomos de carbono. La molécula de benceno y sus derivados son menos reactivos y por lo tanto, más estables que los compuestos de cadena simple o alifáticos. La localización de sustituyentes en el anillo de benceno afecta significativamente la reactividad de la molécula; estos cambios en estructura y reactividad ejercen gran influencia sobre la biodegradabilidad de esta familia de compuestos [25].

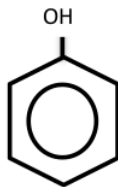


Figura 2. Estructura química del Fenol

2.4 Reacción de oxidación del Fenol

Durante la reacción de oxidación del Fenol se consideran diversos parámetros que influyen en la cinética y son necesarios para la selección de los catalizadores y las condiciones de operación más adecuadas. Los primeros estudios del Fenol fueron realizados por Devlin y Harris en la oxidación no catalizada de Fenol en disolución acuosa con el oxígeno molecular [26]. Muchas sustancias fueron identificadas como intermediarias de la reacción. En esta reacción no catalizada, el Fenol es degradado por reacciones de oxidación, descarboxilación, deshidratación y reorganización. Entre los primeros intermediarios encontrados fueron: hidroquinona, catecol y benzoquinona. Algunos productos intermedios de bajo peso molecular son resistentes a la oxidación y a acumularse en el medio.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación catalítica de Fenol es vía radicales libres (Figura 3). Las principales variables que afectan la velocidad de oxidación de Fenol son el pH, la temperatura, la presión de oxígeno y la adición de agentes iniciadores de radicales libres [27].

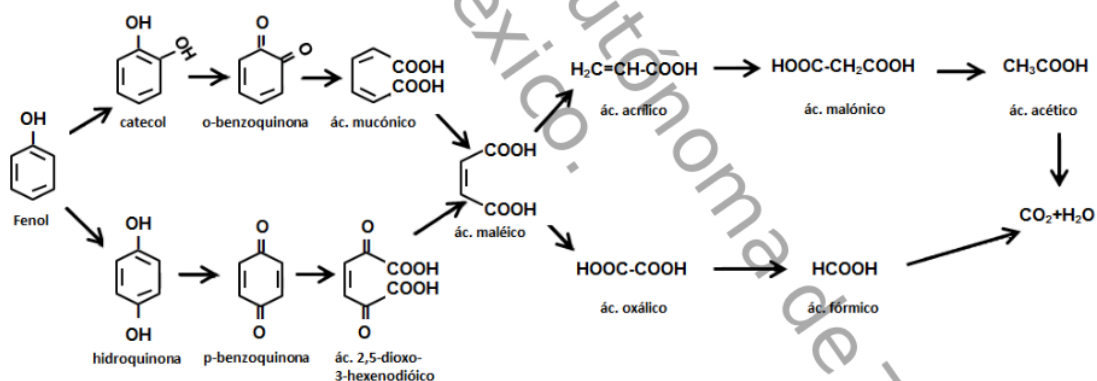


Figura 3. Esquema del mecanismo de oxidación del Fenol [27].

2.5 Propiedades estructurales y catalíticas de la Titania (TiO₂)

El óxido de titanio (TiO₂), denominado también como Titania, es uno de los óxidos metálicos más ampliamente utilizados como catalizador y soporte catalítico. El TiO₂ tiene aplicación en diversos sistemas catalíticos: descomposición de alcoholes, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y descomposición de hidrocarburos

contaminantes en efluentes líquidos por fotocátalisis [28]. A continuación, se hace una breve descripción de sus propiedades estructurales y superficiales.

Se conocen diversas estructuras cristalinas del TiO_2 : brookita, anatasa, rutilo y monoclinica (Figura 4) [29]. En las tres formas de estructura cristalina del TiO_2 se presentan unidades de estructura octaédrica (TiO_6). La brookita presenta un sistema cristalino ortorrómbico con la formación de octaedros que se unen en bordes y esquinas, mientras que la anatasa presenta un sistema cristalino tetragonal con la formación de octaedros que se unen por los bordes, compartiendo cada octaedro cuatro bordes. Tanto la brookita como la anatasa son estructuras cristalinas meta-estables del TiO_2 , y se transforman de forma irreversible y exotérmica por acción de la temperatura ($T > 750^\circ\text{C}$) en la fase cristalina rutilo, que es la fase cristalina más estable del TiO_2 . Por arriba de 915°C la transformación de brookita y anatasa a rutilo es total. El sistema cristalino del rutilo es tetragonal y corresponde a la unión de octaedros que se unen por bordes formando cadenas de octaedros, y la unión de estas cadenas por las esquinas para formar un arreglo tridimensional.

La estructura cristalina tipo rutilo del TiO_2 es compacta, y presenta menores áreas específicas BET y menores volúmenes de poro en comparación con la anatasa, por lo que comúnmente se descarta su aplicación como soporte catalítico y como catalizador.

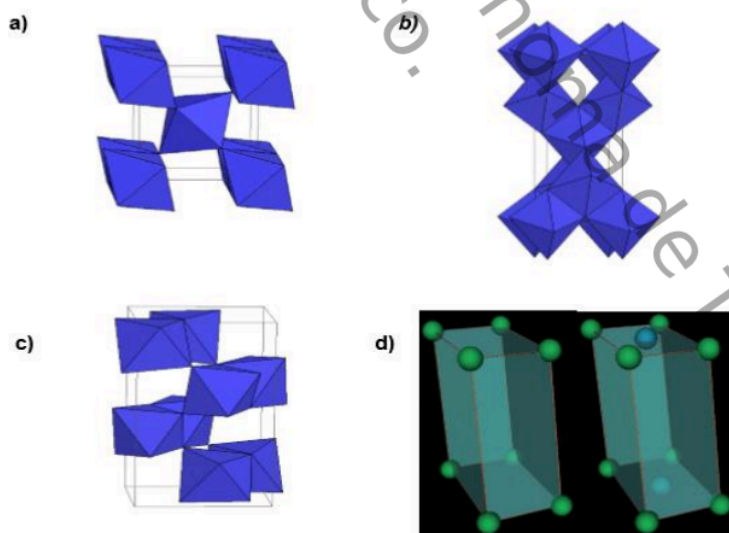


Figura 4. Estructuras de las diferentes fases del TiO_2 , a) Brookita, b) Anatasa, c) Rutilo y d) Monoclínica.

2.6 Generalidades de la Alúmina (Al_2O_3)

El óxido de aluminio, también conocido comúnmente como Alúmina, forma múltiples polimorfos y especies hidratadas, tanto cristalinas como amorfas, cuyas propiedades y aplicaciones son muy diferentes entre sí. Las características estructurales de algunas de las formas cristalinas son de interés para comprender tanto sus propiedades como los métodos para su preparación [30].

La forma cristalina de la alúmina tiene estequiometrias Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ que corresponde con un distinto nivel de hidratación y cuyas fórmulas pueden también escribirse como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n=0, 1$, y 3 respectivamente [31].

El término Alúmina no sólo se refiere al compuesto, sino a dos series de hidróxidos de aluminio con diferente grado de cristalinidad y contenido de OH^- [32]:

1. El tri-hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) tiene tres formas cristalinas: gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), bayerita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), y nordstrandita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$). Estas pueden obtenerse por síntesis de hidróxidos amorfos, bajo condiciones específicas de pH y temperatura.
2. Los oxi-hidróxidos de aluminio $\text{AlO}(\text{OH})$ se conocen dos estructuras: la boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ y diáspora ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$). La boehmita es un importante precursor de la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La principal característica de la boehmita es un exceso de agua en sus enlaces. A partir de la deshidratación parcial del hidróxido de aluminio y del oxihidróxido (excepto diáspora) se obtienen la boehmita de gran cristalinidad y/o boehmita de baja cristalinidad (pseudoboehmita o boehmita microcristalina). La diferencia entre ellas, además del tamaño de cristal (boehmita de gran cristalinidad $>500 \text{ \AA}$ y boehmita de baja cristalinidad $<100 \text{ \AA}$) es la presencia de defectos y el contenido de agua en su estructura debido al tamaño de cristal.

Estos hidróxidos de aluminio son utilizados en muchas aplicaciones industriales tales como: soportes para catalizador, cerámicos y adsorbentes, a partir de los cuales se genera un gran interés.

La estructura del cristal de las alúminas de transición son: γ (espinela cúbica), δ (ortorrómbica) y θ (monoclínica) todas ellas parte del mismo empaquetamiento cúbico

cerrado de oxígenos en la red y difiere en la distribución de los cationes aluminio entre sitios octaédricos y tetraédricos.

La γ -alúmina tiene una estructura tipo espinela (MgAl_2O_4), tiene capa de iones O^{2-} en un arreglo cúbico compacto y capas de iones Al^{3+} algunas veces en coordinación tetraédrica y otras octaédricas con el oxígeno que presentan un empaquetamiento cúbico cerrado [32].

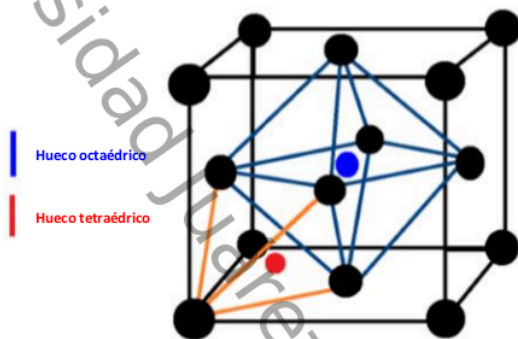


Figura 5. Estructura cúbica centrada en las caras de la gamma alúmina.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe a detalle la síntesis de los soportes y catalizadores utilizados en este proyecto de investigación, así como también todas las técnicas Físicoquímicas empleadas para la caracterización de los materiales. Se realizó en tres etapas: 1) síntesis de soportes y catalizadores, 2) Caracterización Físicoquímica y 3) evaluación catalítica, como se indica a continuación:

3.1 Síntesis de soportes y catalizadores

3.1.1 SBA-15

Para sintetizar la SBA-15 se siguió el método descrito en la bibliografía [21] y [33] con una ligera modificación. Se disolvieron a temperatura ambiente 19.2 g de Pluronic 123 en 450 mL de agua destilada y 300 mL de HNO_3 0.5 M. A continuación la disolución se calentó a 35 °C y se agitó a 600 rpm durante 4 h. Después se le adicionó 40 g de Tetraetil Ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, agitando a 900 rpm durante 1 min, posteriormente se llevó a agitación a 600 rpm durante 24 h. Pasado este tiempo la disolución pasó a un hidrotratamiento en una estufa a 80 °C durante 72 h. Finalmente el sólido obtenido se lavó con abundante agua hasta obtener un pH neutro, se secó a 80 °C por 1 h y se calcinó a 500 °C durante 6 h (con una rampa de 2 °C/min). En la Figura 6 se muestra el diagrama de flujo de la preparación de la síntesis del SBA-15 para 10 g.



Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis del SBA-15

3.1.2 SBA-15-TiO₂

Del soporte SBA-15 obtenido en el apartado **3.1.1** se pesó 1 g y el precursor de titanio se adicionó en cantidades tales que se logró el 1, 3 y 5 % en peso de Ti respectivamente, siguiendo el método de impregnación a volumen de poro (Post-síntesis). La impregnación a volumen de poro es una sencilla técnica que, en principio, no conduce a interacción en el momento en que el soporte y agente activo se ponen en contacto. La preparación consiste en agregar, gota a gota y bajo agitación, un volumen de disolución acuosa de butóxido de titanio IV igual al volumen de poros y al agua correspondiente a la masa del soporte empleada. La disolución penetra en los poros por capilaridad, repartiéndose de forma homogénea. Una vez finalizado el proceso de impregnación los catalizadores fueron secados durante 12 h a presión atmosférica en una estufa a una temperatura de 120 °C. Una vez secadas las muestras se calcinaron durante 6 h a 550 °C en mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La preparación de los soportes SBA-15-TiO₂ que se obtuvieron se muestra en la Figura 7.

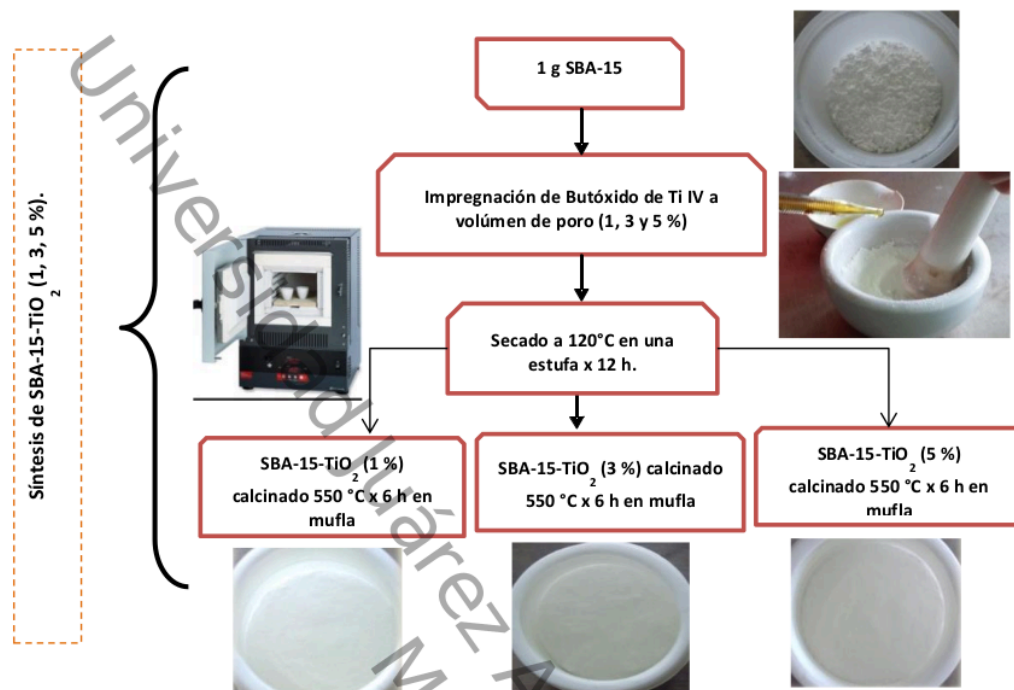
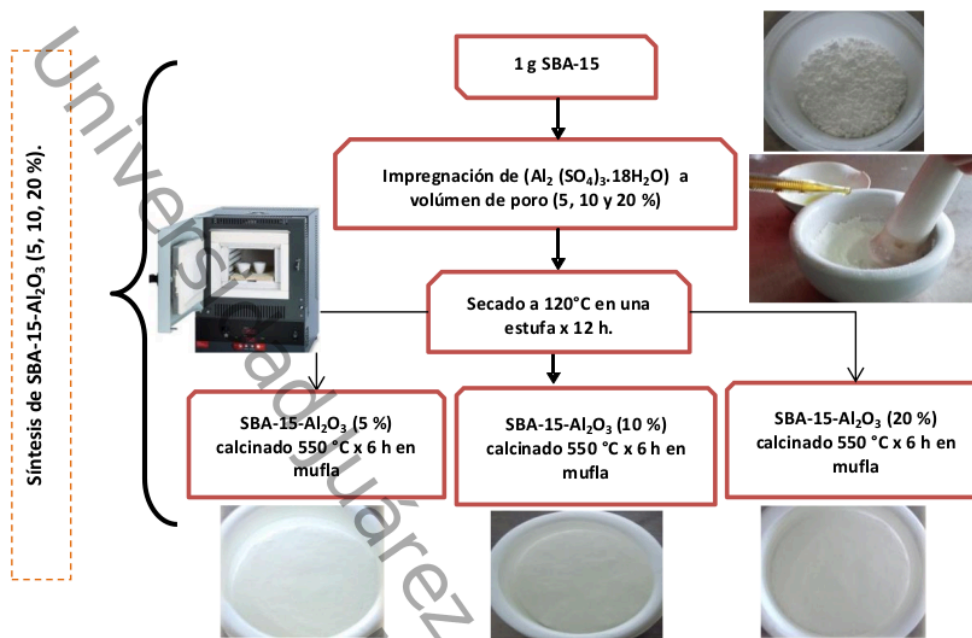


Figura 7. Diagrama de flujo de la impregnación de TiO₂ a la SBA-15

3.1.3 SBA-15-Al₂O₃

Al soporte SBA-15 obtenido en el apartado 3.1.1 se pesó 1 g y el precursor de la Alúmina ((Al₂(SO₄)₃.18H₂O)) se adicionó en cantidades tales que se logró el 5, 10 y 20 % en peso de Al respectivamente, siguiendo el método de impregnación a volumen de poro (Post-síntesis).

Una vez finalizado el proceso de impregnación los catalizadores fueron secados durante 12 h a presión atmosférica en una estufa a una temperatura de 120 °C. Una vez secadas las muestras se calcinaron durante 6 h a 550 °C en mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La preparación de los soportes SBA-15-Al₂O₃ que se obtuvieron se muestra en la Figura 8.

Figura 8. Diagrama de flujo de la impregnación de Al₂O₃ a la SBA-15.

3.1.4 Fe/SBA-15, Fe/SBA-15-Al₂O₃, Fe/SBA-15-TiO₂

Después de obtener el soporte SBA-15, se procedió a impregnar a volumen de poro (5, 10, y 20 % en peso) respectivamente de Fe, agregando la sal precursora de cloruro férrico (FeCl₃.6H₂O). Posteriormente los catalizadores Fe (5 y 20 %)/SBA-15 se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 750 °C reducido en aire y en hidrógeno durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. El catalizador Fe (10 %)/SBA-15 sólo fue oxidado en aire (Figura 9).

La preparación de los catalizadores Fe/SBA-15-Al₂O₃ y Fe/SBA-15-TiO₂, se prepararon con los soportes obtenidos del apartado 3.1.2 y 3.1.3, se procedió a impregnar a volumen de poro (5, 10, y 20 % en peso) respectivamente de Fe, agregando la sal precursora de cloruro férrico (FeCl₃.6H₂O). Posteriormente los catalizadores se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a 750 °C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Finalmente por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) se determinó la concentración metálica (Al, Ti, Fe y Si) de los catalizadores.

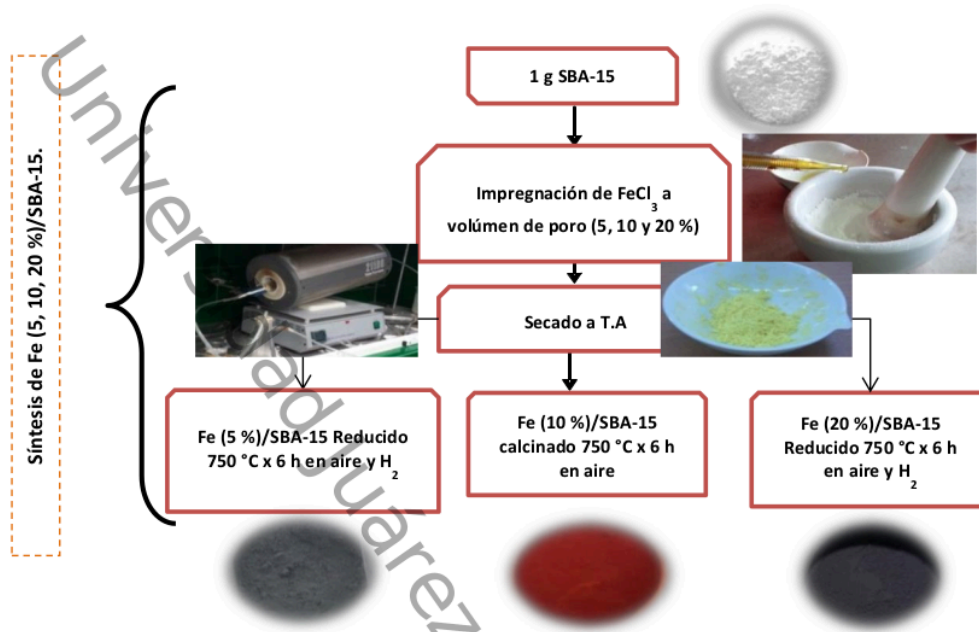


Figura 9. Diagrama de flujo de la impregnación del soporte SBA-15 con la sal precursora FeCl_3 .

Finalmente se obtienen los soportes y catalizadores sintetizados a diferentes concentraciones: SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %), SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %). Los materiales sintetizados en este estudio son presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo

No.	Material	No.	Material
Soportes		Catalizadores	
1	SBA-15	15	Fe (10 %)/SBA-15- TiO_2 (3 %)
2	SBA-15- TiO_2 (1 %)	16	Fe (20 %)/SBA-15- TiO_2 (3 %)
3	SBA-15- TiO_2 (3 %)	17	Fe (5 %)/SBA-15- TiO_2 (5 %)
4	SBA-15- TiO_2 (5 %)	18	Fe (10 %)/SBA-15- TiO_2 (5 %)
5	SBA-15- Al_2O_3 (5 %)	19	Fe (20 %)/SBA-15- TiO_2 (5 %)
6	SBA-15- Al_2O_3 (10 %)	20	Fe (5 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5 %)
7	SBA-15- Al_2O_3 (20 %)	21	Fe (10 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5 %)
Catalizadores		22	Fe (20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5 %)
8	Fe (5 %)/SBA-15	23	Fe (5 %)/SBA-15- Al_2O_3 (10 %)
9	Fe (10 %)/SBA-15	24	Fe (10 %)/SBA-15- Al_2O_3 (10 %)
10	Fe (20 %)/SBA-15	25	Fe (20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (10 %)
11	Fe (5 %)/SBA-15- TiO_2 (1 %)	26	Fe (5 %)/SBA-15- Al_2O_3 (20 %)
12	Fe (10 %)/SBA-15- TiO_2 (1 %)	27	Fe (10 %)/SBA-15- Al_2O_3 (20 %)
13	Fe (20 %)/SBA-15- TiO_2 (1 %)	28	Fe (20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (20 %)
14	Fe (5 %)/SBA-15- TiO_2 (3 %)		

3.2 Caracterización Fisicoquímica

Caracterización de los soportes y catalizadores. Se analizaron mediante las siguientes técnicas:

3.2.1 Fisisorción de Nitrógeno (N_2)

La técnica de caracterización BET (Brunauer, Emmett y Teller) es ampliamente usada para determinar el área superficial específica de un material. Este parámetro expresa la relación de la superficie total del catalizador y el peso del mismo (m^2/g). Esta técnica usa el principio físico de la adsorción de un gas inerte (Nitrógeno) para variar la relación entre la presión parcial del Nitrógeno y presión de vapor de la temperatura del Nitrógeno líquido. El análisis BET, también permite determinar la distribución de los poros en el campo de la mesoporosidad.

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de Nitrógeno. Se efectuaron las determinaciones de área específica (S_{BET}) empleando el método BET [34], volumen de poros (V_p) y distribución de diámetro de poros (D_p) por el método BJH [35]. Esto se realizó en un equipo de medición de áreas superficiales y sistema porosimétricos marca MICROMERITICS TRISTAR II 3020 a 77 K (-196 °C). Se pesó una muestra de 0.1 g y se desgasificó 2 h a 300 °C para la eliminación de impurezas y para obtener el peso neto de la muestra.

3.2.2 Difracción de Rayos X

La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX's) utiliza una radiación electromagnética conocida como rayos X, cuya longitud de onda es de 1.54 Å. Esta técnica permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido que el espectro de DRX's es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, tamaño de cristal, etc.

Por medio del análisis de DRX's, en este trabajo se obtuvo la determinación de las fases cristalinas de todos los catalizadores preparados y el grado de ordenamiento de la estructura

mesoporosa de cada uno de ellos, utilizando un equipo Bruker D8-Advance, con radiación Cu-K α bajo las condiciones 35 kV, 25 mA y 0.020° de incremento de paso.

3.2.3 Espectrofotometría UV-Vis

El análisis por Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) utiliza radiación electromagnética de la región visible (Vis), Ultravioleta cercana (UV) e Infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Esta técnica se utiliza para determinar el número de coordinación de los metales y para identificar algunos grupos funcionales de moléculas para determinar el contenido y resistencia de una sustancia.

La caracterización por UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm equipado con una esfera de integración para estudios de reflectancia difusa. El compuesto que se utilizó como reflectancia fue el BaSO₄ con el 100% de reflectividad.

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica que crea una imagen ampliada de la superficie de las muestras, explorando la superficie de la imagen punto por punto. El funcionamiento de esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz concentrado de electrones, de forma parecida al haz de barrido de electrones de una pantalla de televisión.

Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar aparición de electrones secundarios, los cuales son detectados y contados por un dispositivo electrónico (sensor) situado en los extremos de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión; cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en el monitor. Este tipo de microscopios puede ampliar la imagen 200,000 veces o más; los de mayor aumento son denominados de alta resolución (MEB-AR).

21

Las muestras se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un

portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 5000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al MEB para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScopeTM.

3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Los análisis por HRTEM se realizaron en el Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, UJAT-DAIA, (proyecto 225962, CONACYT-INFRA 2014).

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de catalizadores es la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución en modo TEM conocido comúnmente como HRTEM (por sus siglas en inglés), esta técnica permite observar de manera directa planos atómicos, columnas de átomos, defectos de los cristales a nivel atómico, y sobre todo identificar la fase cristalina y la orientación que presenta el cristal en la dirección que se está observando [36]. HRTEM permitirá estimar el tamaño de partículas metálicas soportadas y evaluar indirectamente la dispersión.

3.2.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La técnica de Plasma Acoplado Inductivamente, es una técnica rápida y multi elemental cualitativa y cuantitativamente, en la cual la muestra se alimenta en forma líquida de la misma forma que en Absorción Atómica por Flama.

El plasma se produce cuando el Argón que fluye entre dos tubos concéntricos de cuarzo se vuelve conductor al impulso de una fuente de poder de alto voltaje, la cual crea una brecha de electrones e iones. Dentro del campo magnético inducido, las partículas cargadas (electrones e iones) son forzadas a fluir en un camino anular cerrado. Al encontrar estas resistencias al flujo, se produce un calentamiento (9,727 °C) y ocurre una ionización adicional. El proceso sucede casi instantáneamente y el plasma se expande a su dimensión total. Visto desde la parte superior, el plasma tiene una forma de dona. La muestra es inyectada como aerosol a través del centro de la dona. Esta característica del ICP confina a la muestra a una región angosta y provee una fuente de emisión óptica angosta y una

atmósfera química. Esto da como resultado un amplio rango dinámico y mínima interacción química en un análisis. El Argón se usa también como gas transportador para la muestra.

3.3 Evaluación catalítica

3.3.1 Pruebas de Actividad Catalítica en la Oxidación Catalítica por Vía Húmeda del Fenol

Las pruebas de Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH) del Fenol se realizaron en un reactor de alta presión Parr de acero inoxidable de 300 mL (Figura 10). El volumen de la solución fue de 200 mL con una concentración de 500 ppm de Fenol. La concentración del catalizador fue de 1 g/L. Se introdujo Nitrógeno en el reactor para desplazar el aire, se presurizó y se calentó hasta alcanzar 160 °C y una presión de 10 bar, utilizando Oxígeno como agente oxidante y posteriormente se agitó con una velocidad de 1000 rpm. Las muestras fueron tomadas cada 15 min de reacción.



Figura 10. Reactor Batch de acero inoxidable de 600 mL

3.3.2 Cromatografía de Gases (CG)

Las reacciones se monitorearon por Cromatografía de Gases, tanto el contaminante como los subproductos de la reacción se realizaron en un equipo de Cromatografía de Gases (CG) marca Perkin Elmer Clarus* 580, equipado con un Detector de Ionización de Flama (FID, por sus siglas en inglés) y una columna cromatográfica marca Varian VF-1ms (100 % dimetilpolisiloxano) para apreciar la degradación del Fenol, así como los intermediarios de reacción formados.



Figura 11. Cromatógrafo de Gas con Detector de Ionización de Flama (FID). PerkinElmer.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fisisorción de Nitrógeno (N_2) de los soportes y catalizadores

A continuación se presentan los resultados de la técnica de Fisisorción de N_2 , la cual proporciona las propiedades texturales: área específica (S_{BET}) empleando el método BET [34], volumen de poros (V_p) y distribución de diámetro de poros (D_p) por el método BJH [35], de los soportes y catalizadores preparados en este proyecto de investigación.

En las siguientes Figuras 12, 14, 16, 18 y 20 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de los soportes y catalizadores. Las isothermas para todos los materiales estudiados son de tipo IV característicos de sólidos mesoporosos con lazo de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [37].

En las Figuras 13, 15, 17, 19 y 21 se muestran la distribuciones de tamaños de poros de los soportes y catalizadores, se observa un comportamiento unimodal, su distribución es estrecha con un diámetro de poro de ± 6.6 nm y volumen de poro de $0.988 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la SBA-15 y varía en función de la carga metálica y del precursor utilizado.

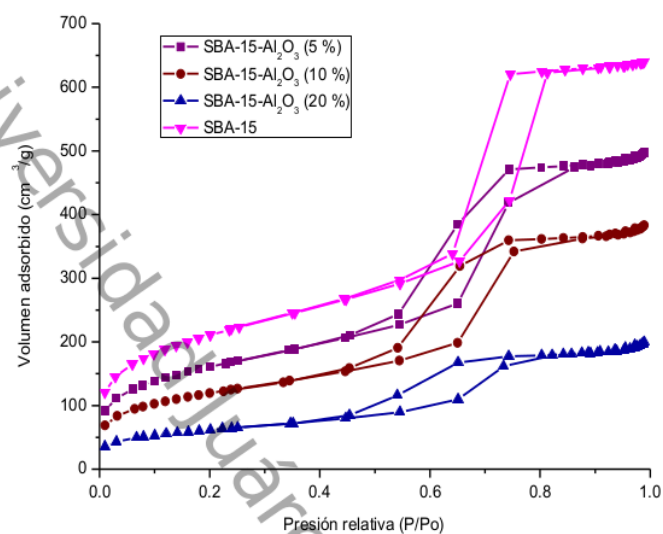


Figura 12. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes SBA-15, SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

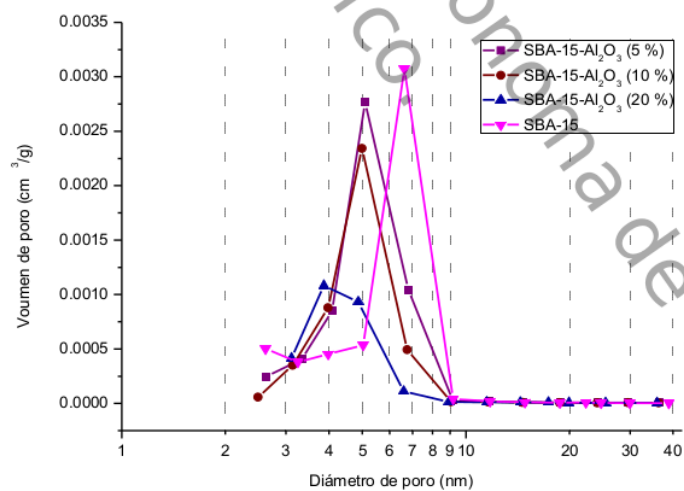


Figura 13. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15, SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %).

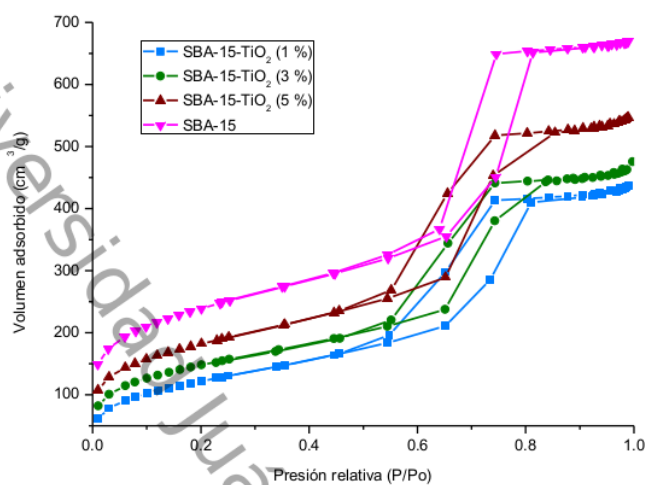


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes SBA-15, SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %)

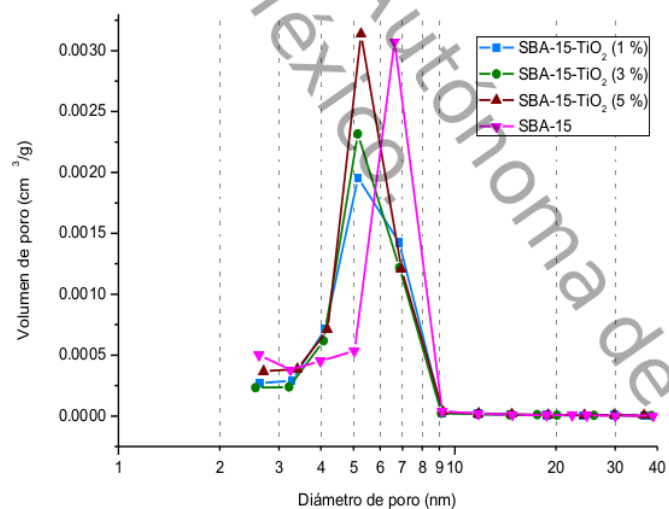


Figura 15. Distribución de tamaño de poros de los soportes SBA-15, SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %)

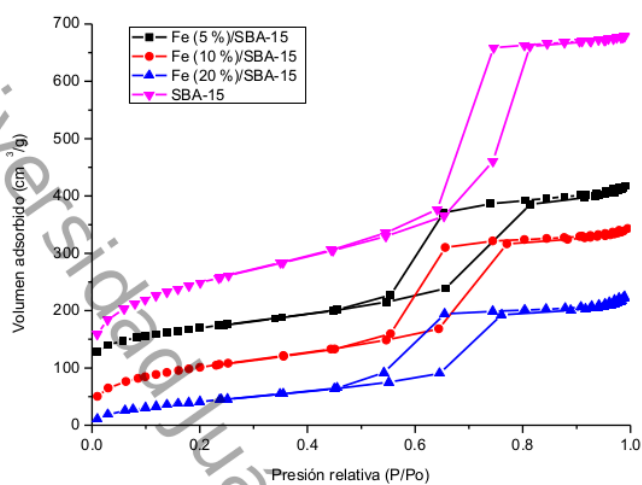


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15

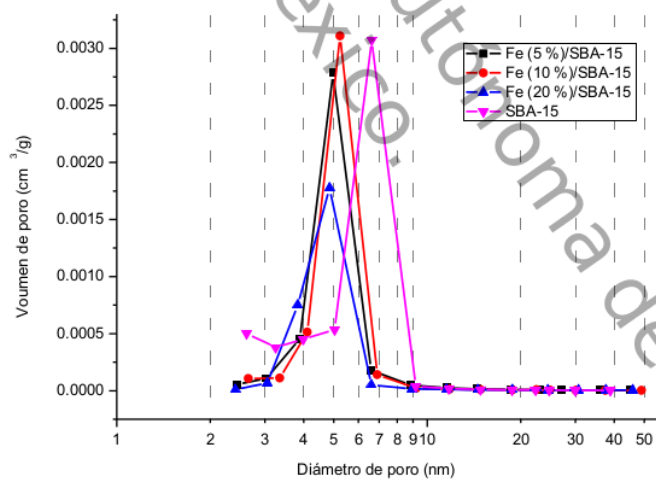


Figura 17. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15

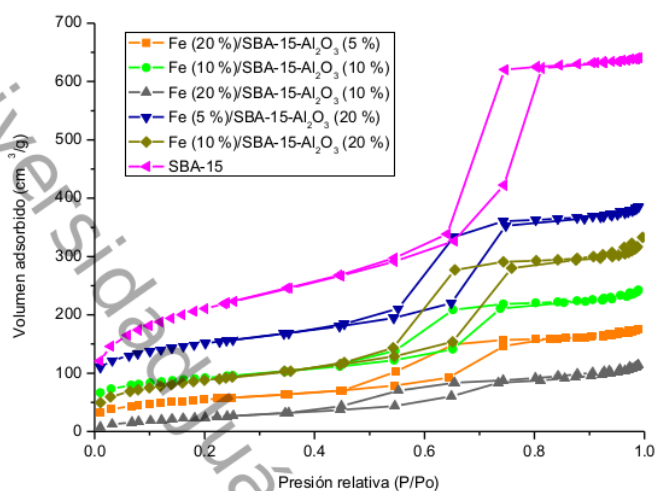


Figura 18. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

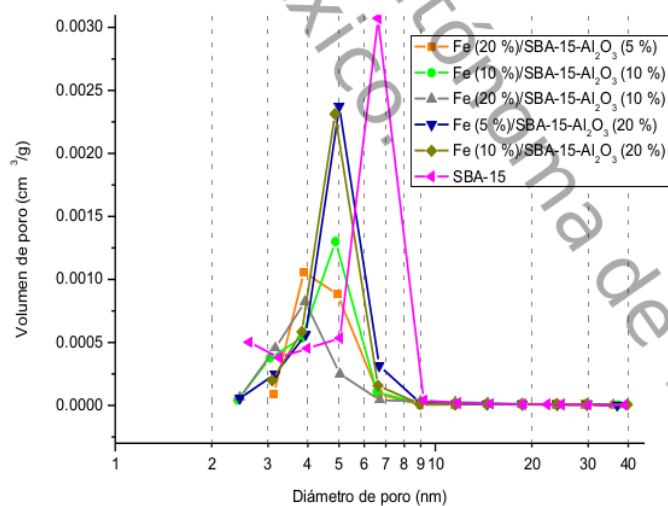


Figura 19. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

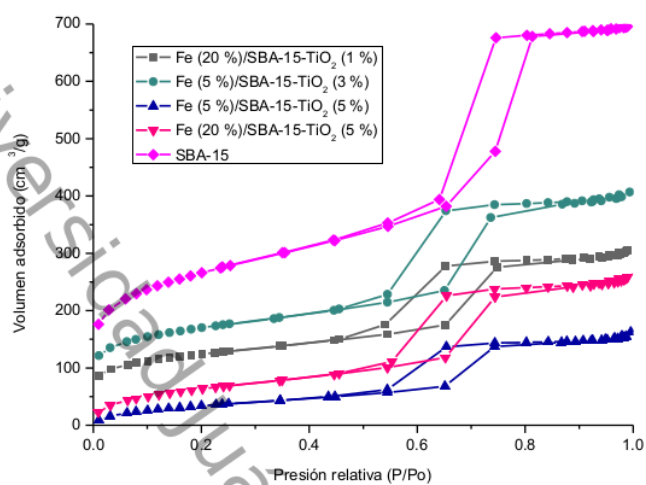


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %)

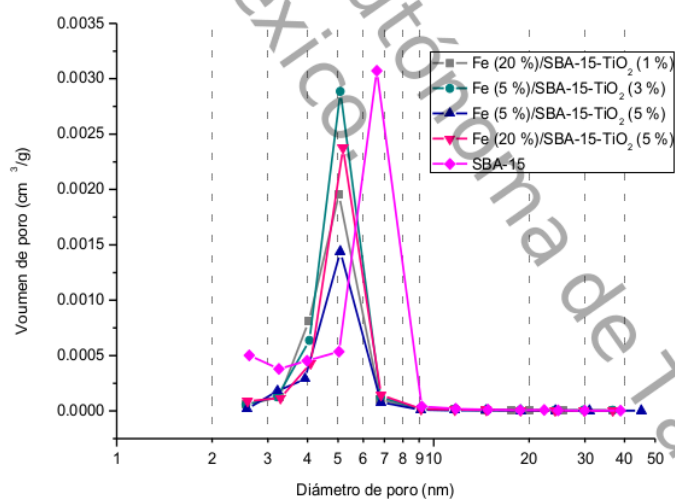


Figura 21. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %)

Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	*Dp (nm)
Soportes			
SBA-15	755	0.988	6.6
SBA-15-TiO ₂ (1 %)	516	0.704	5.1
SBA-15-TiO ₂ (3 %)	572	0.732	5.1
SBA-15-TiO ₂ (5 %)	652	0.84	5.2
SBA-15-Al ₂ O ₃ (5 %)	579	0.763	5.1
SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	430	0.586	4.9
SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	222	0.302	3.8
Catalizadores			
Fe (5 %)/SBA-15	333	0.517	4.9
Fe (10 %)/SBA-15	434	0.552	5.2
Fe (20 %)/SBA-15	247	0.378	4.8
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1 %)	313	0.409	5.0
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %)	332	0.439	5.2
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	209	0.315	4.9
Fe (5 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	343	0.503	5.0
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	318	0.486	4.9

*Diámetro de poro correspondiente al máximo de la distribución.

Las isotermas de todos los soportes y catalizadores son de tipo IV, con un marcado incremento en el volumen adsorbido de Nitrógeno a presiones relativas (P/P_0) de 0.5-0.8 característicos de sistemas mesoporosos bien definidos [33], el incremento en la inflexión en este rango corresponde a la condensación capilar indicando la uniformidad de los poros. La forma de la histéresis observada es de tipo H1, lo que refleja que se trata de empaquetamientos compactos de poros cilíndricos dispuestos de manera ordenada. Los valores texturales como el área específica se determinó por el método BET y fue de 755 m²/g en la SBA-15, el diámetro promedio de poro se estimó por el método BJH (6.6 nm) y mostró distribución estrecha y el volumen de poro fue 0.988 cm³/g como se muestra en la Tabla 4. Pero al incorporar el Fe, TiO₂ y Al₂O₃ en la SBA-15 se produjo una reducción en las propiedades texturales. El volumen de N₂ adsorbido a presiones relativas (P/P_0) de 0.5-0.8 sugiere taponamiento parcial de la porosidad por partículas grandes de Fe. La forma característica de las isotermas de los materiales mesoporosos se mantiene así como la distribución de los poros que evidencian una distribución unimodal.

La estrecha distribución del tamaño de poro mostrada en la SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

confirma la uniformidad del sistema mesoporoso. Estos resultados coinciden con lo reportado previamente en la literatura [38-40].

4.2 Difracción de Rayos X

4.2.1 Difracción de Rayos X a Alto Ángulo

Por medio de esta técnica se obtuvieron los Difractogramas de Rayos X a Alto Ángulo de los materiales sintetizados en este proyecto de tesis, estos resultados muestran las fases cristalinas presentes en los soportes y catalizadores.

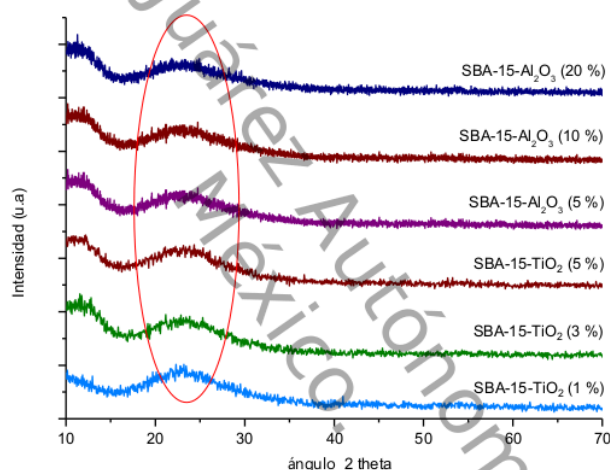


Figura 22. Difractogramas de los soportes SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %) y SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

En la Figura 22, podemos observar los patrones de Difracción de Rayos X a Alto Ángulo de la SBA-15 modificada con 1, 3 y 5 % de Titania, y la SBA-15 modificada con 5, 10 y 20 % de Alúmina, en donde no se observan fases asociadas a la Titania ni a la Alúmina y el hombro centrado a los 23° corresponde a la sílice, lo que indica que la Titania y la Alúmina pueden encontrarse muy dispersas en el soporte y, dada las bajas concentraciones no es detectada por el equipo.

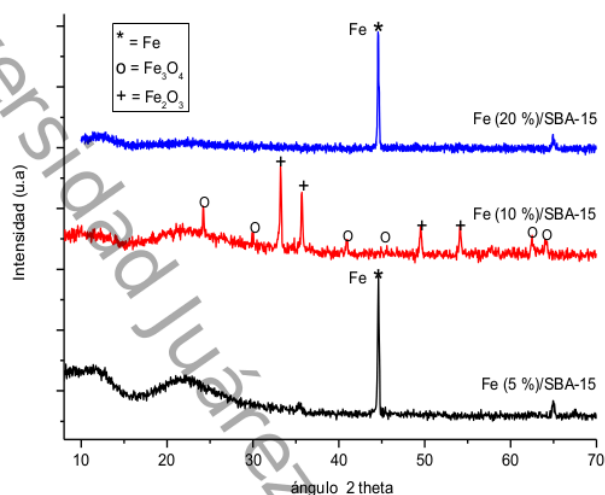


Figura 23. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15

En la Figura 23, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Alto Ángulo del material mesoporoso tipo SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal. Se observa que el catalizador Fe (10 %)/SBA-15, presenta difracciones de óxido de hierro evidentes a 24°, 33°, 36°, 41°, 49° y 65° y muestra las fases: hematita Fe_2O_3 (PDF 33-064 y 1-1053) y magnetita Fe_3O_4 (PDF 190629). Los catalizadores Fe/SBA-15 con 5 y 20 % de Fe sólo se observa el Fe metálico debido a la reducción con Hidrógeno.

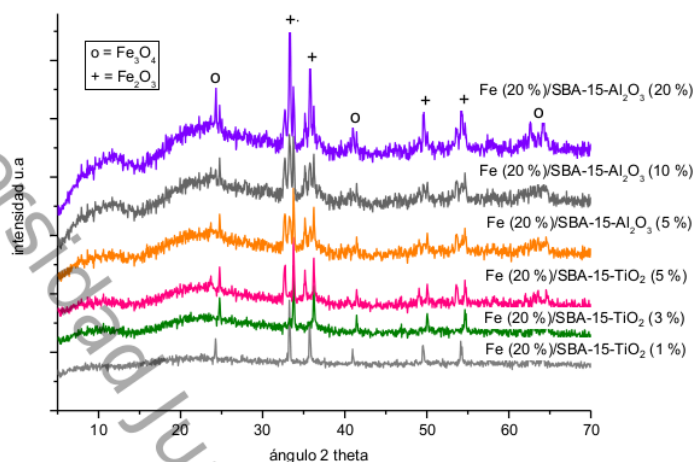


Figura 24. Difractogramas de los catalizadores Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %) y Fe (20 %)/SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

En la Figura 24, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Alto Ángulo del material mesoporoso tipo SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentración de 20 % en peso del metal modificada con 1, 3 y 5 % de Titania, y la SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentración de 20 % en peso del metal modificada con 5, 10 y 20 % de Alúmina. Se observan que los catalizadores presentan difracciones de óxido de hierro evidentes a 24°, 33°, 36°, 41°, 49° y 65° y muestra las fases: hematita Fe₂O₃ (PDF 33-064 y 1-1053) y magnetita Fe₃O₄ (PDF 190629). Lo que indica que la Titania y la Alúmina no se observaron sus fases debido a que estas pueden encontrarse muy dispersas en el soporte y, dada las bajas concentraciones no fueron detectadas por el equipo.

4.2.2 Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo

Por medio de esta técnica se obtuvieron los Difractogramas de Rayos X a Bajo Ángulo de los materiales sintetizados en este proyecto de tesis, estos resultados muestran los planos presentes en los soportes y catalizadores.

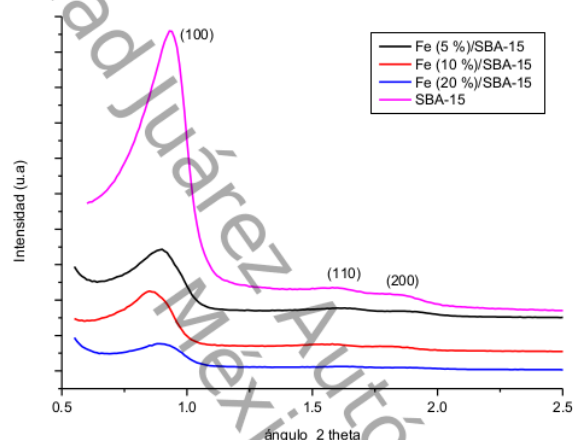


Figura 25. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15

En la Figura 25, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo de SBA-15 y SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal y se observaron difracciones en los planos (100), (110) y (200) característicos de una estructura hexagonal en 2 dimensiones ($p6mm$) [41]. La adición de la sal precursora de Fe no obstruye la estructura mesoporosa de la SBA-15. Sin embargo, el ordenamiento de los poros se ve disminuido dado que la intensidad de la difracción en el plano (100) es menor. Este comportamiento suele atribuirse a la reducción en la periodicidad [41].

Tabla 5. Valores de red hexagonal y espesor de pared (t) de los siguientes catalizadores

Muestra	d(100) (nm)	*D _p (nm)	**a ₀ (nm)	t (nm)
SBA-15	0.88	6.60	11.58	4.98
Fe (5 %)/SBA-15	1.01	4.90	10.00	5.10
Fe (10 %)/SBA-15	0.85	5.20	12.00	6.80
Fe (20 %)/SBA-15	0.88	4.80	11.60	6.80
Fe (20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5 %)	1.04	3.90	09.80	5.90
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	0.88	4.90	11.60	6.70
Fe (5 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	0.87	5.00	11.70	6.70
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	0.86	4.90	11.90	7.00
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1 %)	0.85	5.00	12.00	7.00
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %)	0.85	5.20	12.00	6.80
*Diámetro de poro correspondiente al máximo de la distribución.				
** Parámetro de red $a_0 = 2d(100)/\sqrt{3}$				

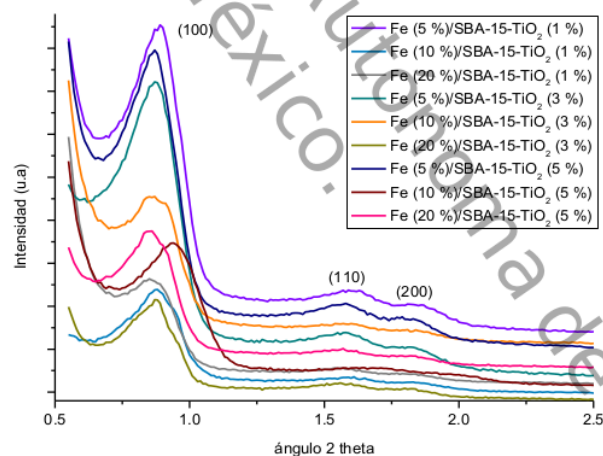


Figura 26. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %).

En la Figura 26, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo de la SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal modificado con 1, 3 y 5 % de Titania. Se observaron difracciones en los planos (100), (110) y (200) característicos de una estructura hexagonal en 2 dimensiones ($p6mm$) [41]. La

adición de la sal precursora de Fe y la adición de la titanía no obstruyen la estructura mesoporosa de la SBA-15, observándose una difracción más intensa en (100) que corresponde a la SBA-15.

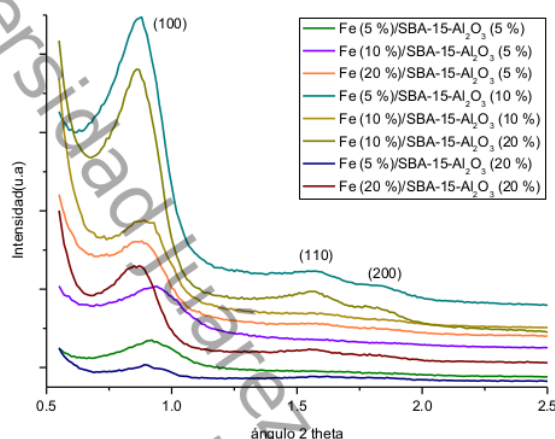


Figura 27. Difractogramas de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15- Al_2O_3 (5, 10, 20 %).

En la Figura 27, se muestran los patrones de Difracción de Rayos X a Bajo Ángulo de la SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal modificada con 5, 10 y 20 % de Alúmina. Se observaron difracciones en los planos (100), (110) y (200) característicos de una estructura hexagonal en 2 dimensiones ($p6mm$) [41]. La adición de la sal precursora de Fe y la adición de la Alúmina no obstruyen la estructura mesoporosa de la SBA-15, observándose una difracción más intensa en (100) que corresponde a la SBA-15. Sin embargo, el ordenamiento de los poros se ve disminuido dado que la intensidad de la difracción en el plano (100) es menor. Este comportamiento suele atribuirse a la reducción en la periodicidad [41]. También se tiene un pequeño desplazamiento del plano, lo cual indica una modificación en los parámetros de la celda. Los datos se presentan en la Tabla 5 mostrada anteriormente.

Los resultados de Difracción de Rayos X a Alto y Bajo Ángulo indican que el soporte (SBA-15), tiene una estructura hexagonal en dos dimensiones característica de un material mesoporoso ordenado ($p6mm$) y al soportar Fe (Fe/SBA-15) la estructura se mantiene, lo

que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a 750 °C, lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. A alto ángulo se observó la fase hematita y magnetita cuando se calcina en aire y muestra difracciones más intensas a mayor contenido de metal. En muestras calcinadas y reducidas con Hidrógeno se tiene Fe metálico. Por otra parte los DRX's de la SBA-15 modificada con Titania y Alúmina sólo es evidente un hombro a 23° que corresponde a la sílice y no se observan fases de Titania ni de Alúmina, lo cual es indicativo que está altamente disperso en el soporte.

Los parámetros de red (a_0) (Tabla 5) es mayor (11.9 nm y 12 nm) en la muestra con mayor contenido de Alúmina y Titania Fe (10 %)/SBA-15-Al₂O₃ (20 %) y Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (5 %) en comparación con la SBA-15 de origen. El espaciamiento $d(100)$ varió ligeramente con el contenido de Aluminio introducido. La posible explicación se basa en que la longitud del enlace Al-O es más largo comparado con el enlace Si-O, lo cual ha sido reportado previamente [41]. La literatura especializada reporta que con la introducción de Aluminio en la SBA-15 se incrementa la distancia interplanar d , sin embargo, hay reportes contradictorios como el de Taghavimoghaddam y col, quienes indican que esta distancia d disminuye cuando la relación Si/Al varía de 80 a 10 y esta tendencia cambia cuando la relación Si/Al es de 10 a 2.

4.3 Espectrofotometría UV-Vis

Los soportes y catalizadores fueron estudiados por Espectrofotometría de Reflectancia Difusa para determinar el número de coordinación de los metales. Al respecto, la esfera de coordinación primaria es un complejo y está formada por los ligandos que se encuentran directamente unidos al centro metálico. El número de ligandos de la esfera de coordinación primaria se conoce como número de coordinación. A diferencia de los sólidos metálicos o iónicos, los complejos de los metales de transición presentan números de coordinación menores. Los más frecuentes son 2, 4 o 6. Los factores que determinan el número de coordinación en un complejo son tres:

- 1) El tamaño del átomo central o ión
- 2) Las interacciones estéricas (de tamaño) entre los ligandos
- 3) Las interacciones electrónicas (densidad de carga eléctrica transferida desde los ligandos al metal).

La Tabla 6 presenta las geometrías de los metales de acuerdo al número de coordinación:

Tabla 6. Números de coordinación con su geometría respectiva

Número de coordinación	Geometría
2	Lineal
4	Tetraédrica o Cuadrada plana
6	Octaédrica

En la determinación de la naturaleza de la Titania en la SBA-15 se empleó el análisis UV-Vis, Figura 28. En el cual se muestran los espectros UV-Vis de los soportes SBA-15 y SBA-15 modificado con concentraciones de Titania al 1, 3 y 5 % en peso. Estos espectros presentan una banda de absorción característicos de TiO_2 alrededor de 300-400 nm. Adicionalmente se puede observar ligeramente una banda de absorción localizada en un intervalo de 400-800 nm, la cual es debido a las transiciones O_2 (2p), Ti^{4+} (3d) en simetría tetraédrica, de acuerdo a lo reportado en la literatura [42-44].

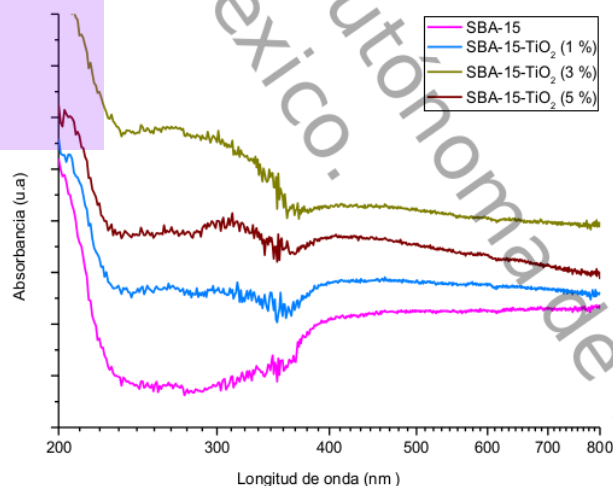


Figura 28. Espectros UV-Vis de los soportes SBA-15, SBA-15- TiO_2 (1, 3, 5 %)

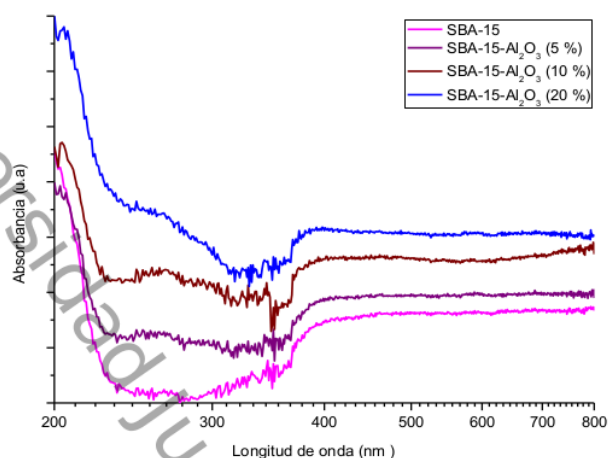


Figura 29. Espectros UV-Vis de los soportes SBA-15, SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

En la Figura 29 se muestran los Espectros UV-Vis de los soportes SBA-15 y SBA-15 modificado con concentraciones de Alúmina al 5, 10 y 20 % en peso. Estos espectros presentan una disminución en la banda de absorción alrededor de 300-400 nm, disminuyendo la capacidad oxidativa y la capacidad reductiva de la Alúmina [45].

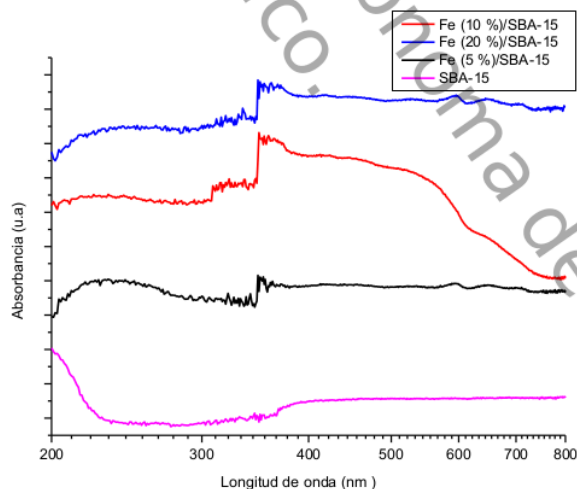


Figura 30. Espectros UV-Vis de los catalizadores SBA-15, Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15

En la Figura 30 se muestran los Espectros UV-Vis de los catalizadores SBA-15 impregnados con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal. Las muestras modificadas con Fe al 5 y 20 % (reducidos con Hidrógeno) presentan una banda de absorción relevante en el intervalo de 300-400 nm con una señal elevada en 350 nm, lo cual es indicativo de que las especies de Fe introducidas en la estructura están coordinadas tetraédricamente [46]. Además, se tiene señal intensa en los 580 y 630 nm, la cual se relaciona al Fe tetraédrico. Lo cual coincide con los DRX's, donde no se observó la presencia de reflexiones características de Fe_2O_3 . Este resultado confirma que el Fe se ha incorporado exitosamente en la estructura y es acorde con los resultados de otros investigadores [46]. Y en la muestra modificada con Fe al 10 % (calcinada en aire) se observa una disminución de la absorbancia de 500-800 nm lo cual indica que el Fe no se ha incorporado completamente en la estructura mesoporosa debido a la presencia de hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4 lo cual coincide con los resultados de DRX's.

La literatura sugiere que las nanopartículas de 3d de Fe_2O_3 presentan una banda alrededor de 500 nm, las especies (2d) FeOx de baja nuclearidad muestran una banda de entre 300 y 500 nm, mientras que una banda por debajo de 300 nm es típica de los centros aislados de Fe^{3+} en un ambiente de óxidos [43].

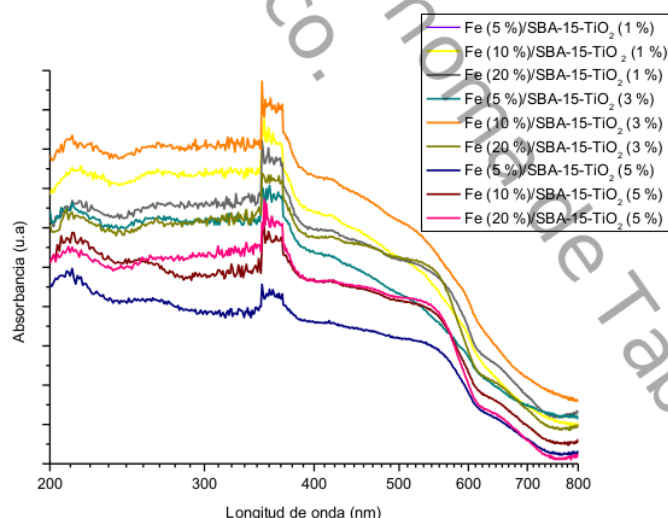


Figura 31. Espectros UV-Vis de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %)

En la Figura 31 se muestran los Espectros UV-Vis de los catalizadores SBA-15 impregnados con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal y modificados con concentraciones de Titania al 1, 3 y 5 % en peso. Estos resultados presentan una banda de absorción relevante en el intervalo de 300-400 nm con una señal elevada en 350 nm, lo cual es indicativo de que las especies de Fe introducidas en la estructura están coordinadas tetraédricamente [46]. Este resultado confirma que el Fe se ha incorporado exitosamente en la estructura y esta no fue afectada por la adición de la Titania debido a que su concentración es muy baja [47].

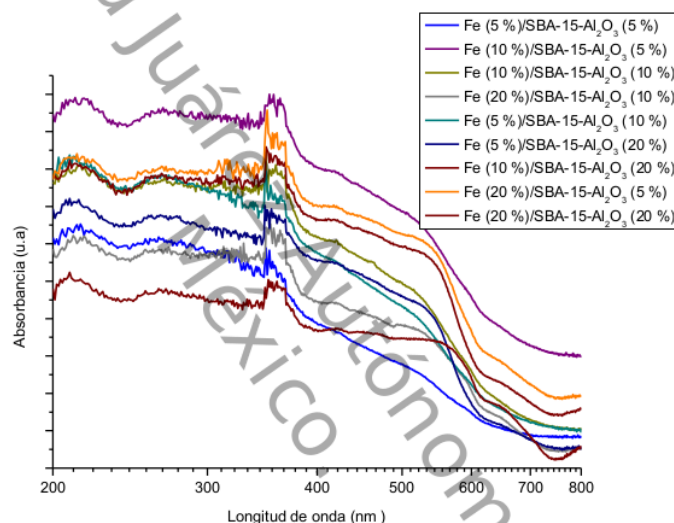


Figura 32. Espectros UV-Vis de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15-Al₂O₃ (5, 10, 20 %)

En la Figura 32 se muestran los Espectros UV-Vis de los catalizadores SBA-15 impregnados con Fe, (Fe/SBA-15) en concentraciones de 5, 10 y 20 % en peso del metal y modificados con concentraciones de Alúmina al 5, 10 y 20 % en peso. Estos resultados presentan una banda de absorción relevante en el intervalo de 300-400 nm con una señal elevada en 350 nm, lo cual es indicativo de que las especies de Fe introducidas en la estructura están coordinadas tetraédricamente [46]. Este resultado confirma que el Fe se ha incorporado exitosamente en la estructura y esta no fue afectada por la adición de la Alúmina debido a que su concentración es muy baja [47].

4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En las Figuras 33, 34 y 35 se muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido a una magnificación de 5000x e imágenes obtenidas por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), de los materiales SBA-15, Fe (10 %)/SBA-15 y Fe (20 %)/SBA-15 respectivamente obtenidos por el método de impregnación. Se aprecia que al soportar un 10 % de Fe la morfología no cambia, sin embargo con 20 % en peso de Fe observamos que la distribución de partículas no es uniforme y presenta una morfología irregular, originada por la inclusión de Fe en la estructura.

En la Tabla 7, se muestran los resultados de la composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los materiales SBA-15, Fe (10 %)/SBA-15 y Fe (20 %)/SBA-15. Se encontró que en las zonas estudiadas en estos materiales adicionados con Fe, la incorporación de éste, es ligeramente menor a la cantidad teórica calculada; es decir, los catalizadores impregnados al 10 y 20 % en peso del metal Fe por EDS vemos que es inferior: 8.55 % en Fe (10 %)/SBA-15 y 18.82 % en Fe (20 %)/SBA-15. Demostrando con ello que el método de preparación de los materiales da como resultado Fe disperso de manera heterogénea en los catalizadores como puede apreciarse en las micrografías correspondientes.

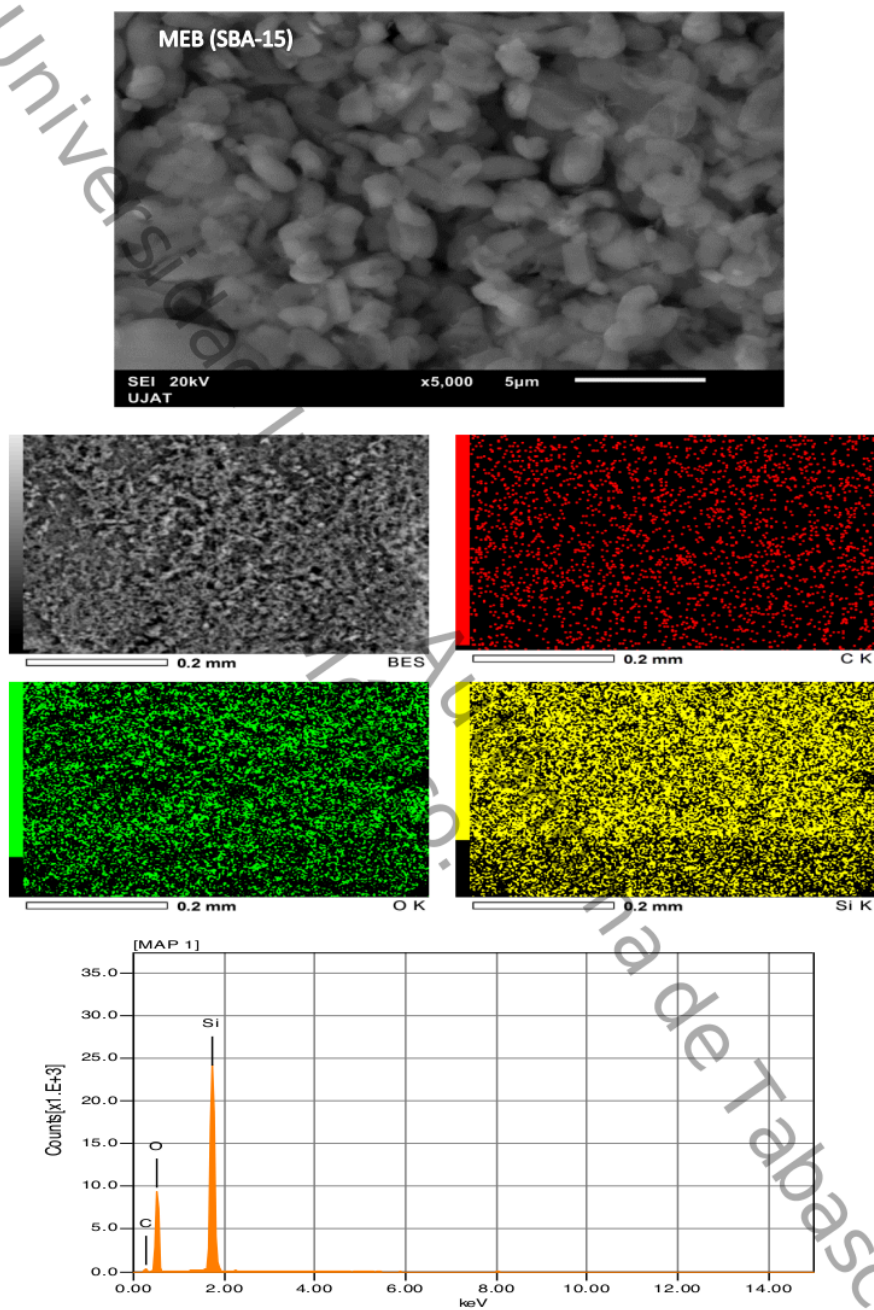


Figura 33. Mapeo elemental por MEB del soporte SBA-15.

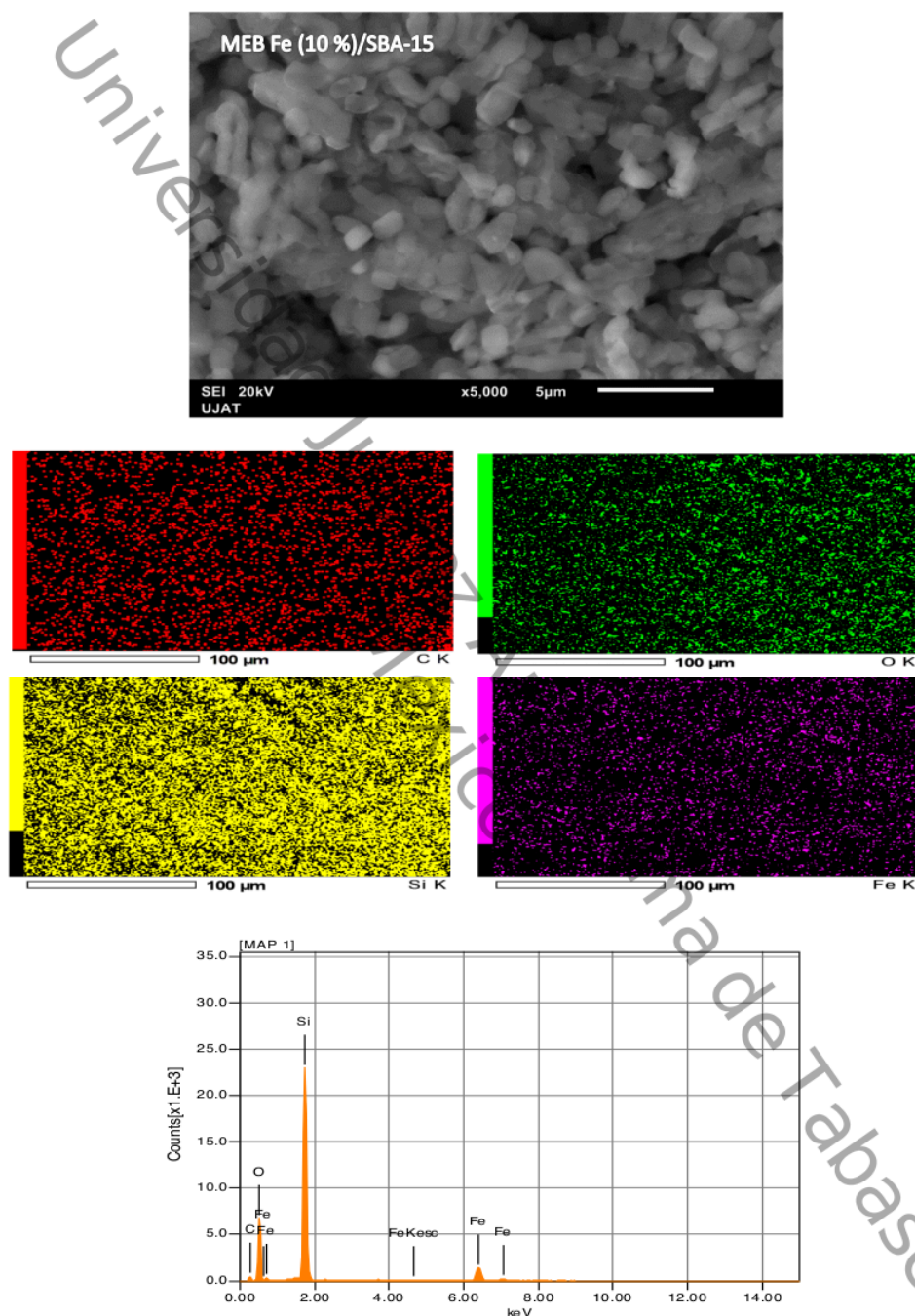


Figura 34. Mapeo elemental por MEB del catalizador Fe (10 %)/SBA-15

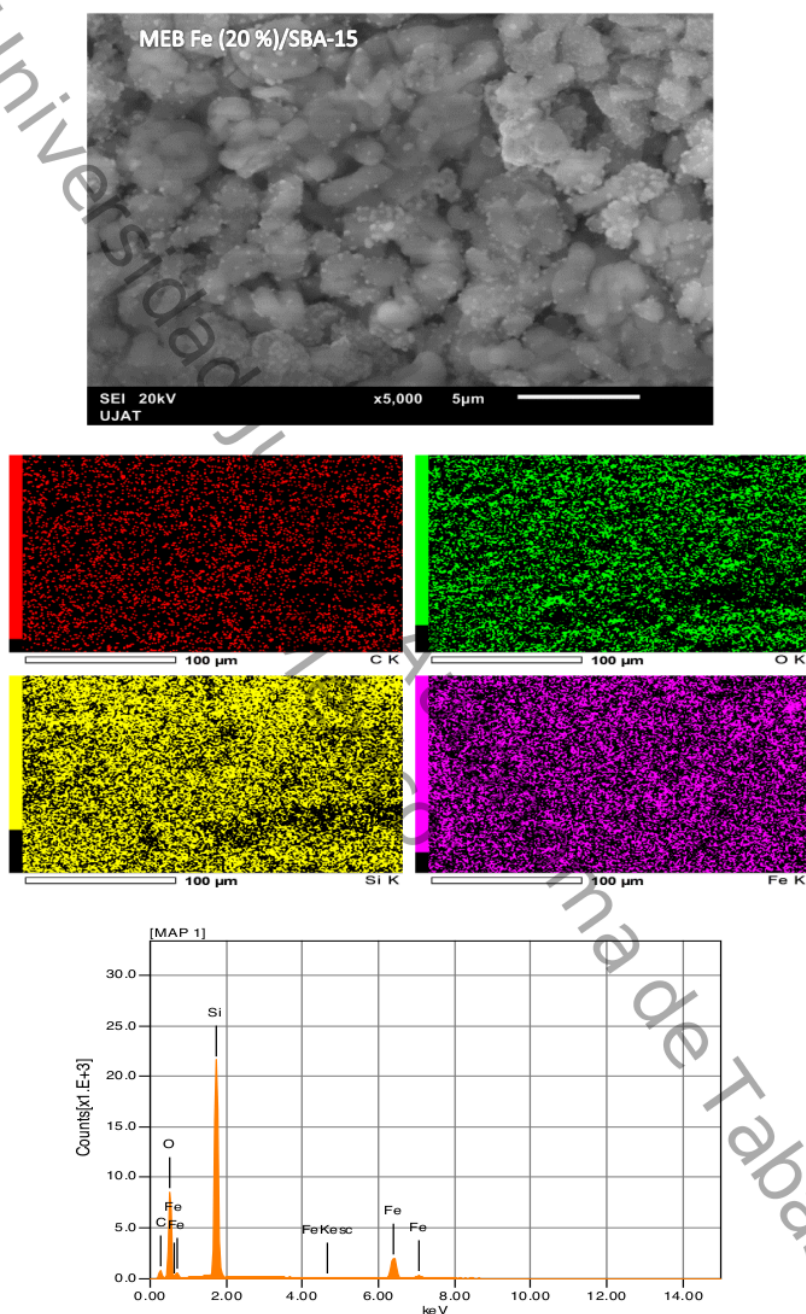


Figura 35. Mapeo elemental por MEB del catalizador Fe (20 %)/SBA-15

Tabla 7. Composición química elemental obtenida por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de los materiales SBA-15, Fe (10 %)/SBA-15 y Fe (20 %)/SBA-15

SBA-15		Fe (10 %)/SBA-15		Fe (20 %)/SBA-15	
Elemento	% masa	Elemento	% masa	Elemento	% masa
C	10.74	C	15.60	C	18.88
O	51.35	O	37.18	O	23.04
Si	37.91	Si	38.67	Si	39.20
Total	100	Fe	8.55	Fe	18.82
		Total	100	Total	100

En cuanto a la morfología, pueden observarse las formas características de la SBA-15. Es conocido que la forma de las partículas, puede diseñarse en función de las aplicaciones y dependen en gran medida de las condiciones de síntesis, donde la temperatura y la velocidad de agitación del gel madre son una de las principales variables. Se ha reportado que cuando se emplea TEOS y P123 (como en este estudio) la longitud de partículas en forma de fibras son de 20 a 30 μm y para lograr fibras más largas se requiere el empleo de aditivos orgánicos, altas temperaturas y largos tiempos de síntesis. Calleja y col [48], reportan que los materiales sintetizados a temperatura de agitación de 36 °C se favorecen la forma de barras cortas y heterogéneas. Las barras son la unidad básica de una estructura con morfología de fibras. En este estudio no se varió ni la temperatura de síntesis (35 °C) ni la velocidad de agitación (600 rpm), por lo tanto era de esperarse que no variara la morfología de los sólidos. En la muestra de SBA-15 la morfología predominante fue de barras cortas que se agregan formando estructuras cuya longitud es superior a 40 μm y mayor a 5 μm de diámetro, lo que coincide con lo reportado previamente [48]. Los sólidos con 20 % de Fe obtenidos por impregnación muestran pequeñas partículas menores a 1 μm y de formas irregulares lo cual puede estar asociado a la inclusión del Fe en la estructura de la SBA-15.

4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Para complementar el análisis realizado por MEB convencional, en este estudio se obtuvieron micrografías de TEM en alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), esta técnica permite visualizar el ordenamiento hexagonal de los poros del material mesoporoso y también se puede apreciar que el orden es de largo alcance en las partículas. Se obtuvieron las distancias interplanares obtenidas por el programa Digital Micrograph.

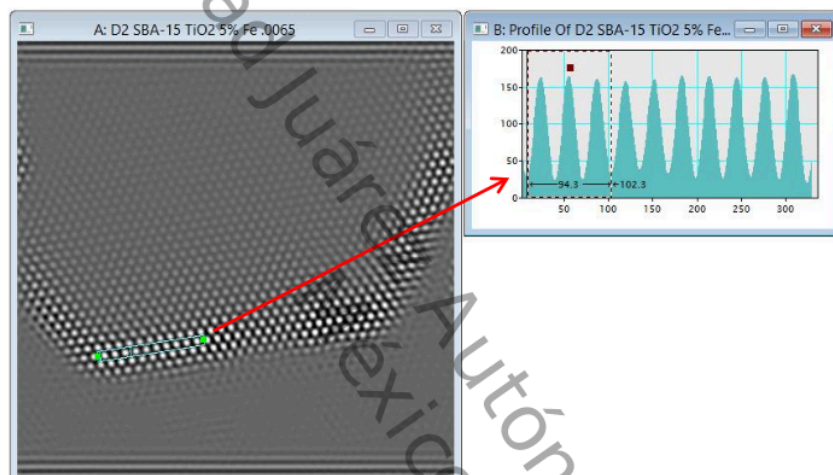


Figura 36. Gráfico obtenido del programa Digital Micrograph, para obtener las distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (5 %).

En la Figura 36. Se muestra la imagen y el gráfico de las distancias interplanares de los poros del catalizador Fe/SBA-15 en concentración de 20 % en peso del metal y modificado con Titania al 5 % en peso. Con el programa Digital Micrograph se realizaron 4 lecturas en diferentes números de picos a 10, 8, 6 y 3. En el cual las distancias interplanares no tuvieron mucha variación, todas están en el rango de 31 nm (Tabla 8).

Tabla 8. Distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (5 %)

N. de picos	Distancia	Distancia interplanar (nm)
10	316	31.6
8	251.8	31.47
6	189.6	31.6
3	94.3	31.43

En la Figura 37. Se muestra la imagen y el gráfico de las distancias interplanares de los poros del catalizador Fe/SBA-15 en concentración de 20 % en peso del metal. Con el haz ubicado en forma perpendicular a los canales, se pueden observar dichos canales en paralelo. Con el programa Digital Micrograph se realizaron 4 lecturas en diferentes números de picos a 11, 9, 7, 5 y 3. En el cual las distancias interplanares no tuvieron mucha variación, todas están en el rango de ± 57 nm (Tabla 9).

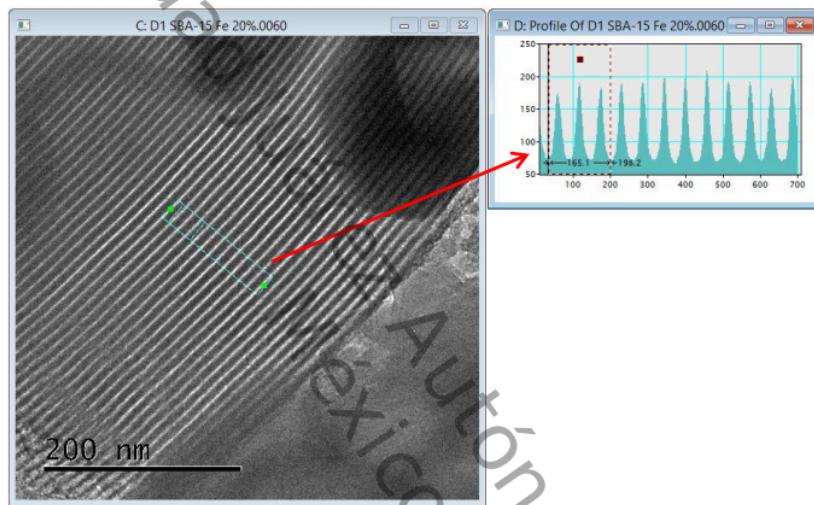


Figura 37. Gráfico obtenido del programa Digital Micrograph, para obtener las distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15.

Tabla 9. Distancias interplanares de los poros de la muestra Fe (20 %)/SBA-15

N. de picos	Distancia	Distancia interplanar (nm)
11	625.5	56.86
9	514.4	57.15
7	394.3	56.32
5	281.2	56.24
3	165.1	55.03

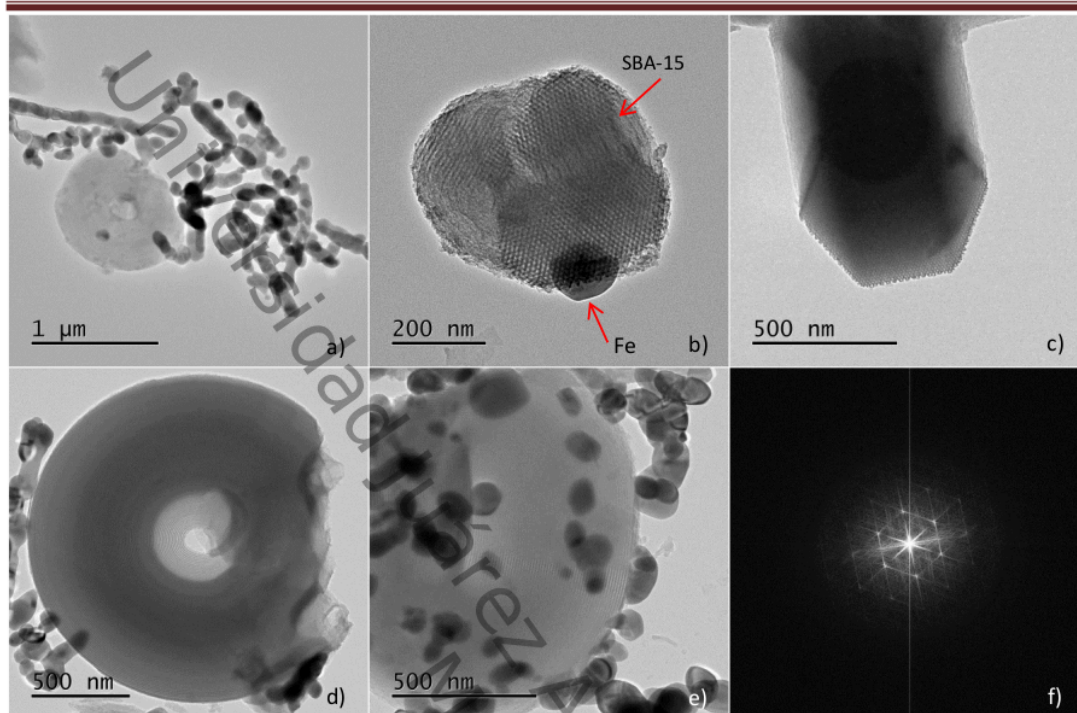


Figura 38. Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (5 %).

Las HRTEM (Figura 38), permite visualizar el arreglo hexagonal del material mesoporo SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentración de 20 % en peso del metal y modificado con Titania al 5 % en peso. **a)** En la imagen se muestra la estructura del material mesoporoso y la unión de estos mismos en forma de cadena, esto debido a la modificación con Titania. **b)** En este es más fácil visualizar el arreglo de los poros del material mesoporo, así como en el patrón de difracción y confirmar que el orden es de largo alcance. Cuando el haz de electrones se encuentran en paralelo se aprecia la estructura ordenada tipo “panal de abeja”, en donde se ve claramente que la partícula de Fe está dentro de esta. **c)** en esta imagen vemos la forma hexagonal característica de la SBA-15, donde se puede ver la boca del poro y la estructura de Fe depositada en ella. **d)** En la imagen se ve claramente el material mesoporoso en forma de dona, el cual se corroboró con las imágenes de SEM. **e)** en esta se observa la SBA-15 en forma de dona y la unión de cadenas y cómo las partículas de Fe se han incorporado dentro de la SBA-15. **f)** Campo oscuro extraído de la micrografía realizada del inciso “c” en donde la distancia interplanar es de 10 nm.

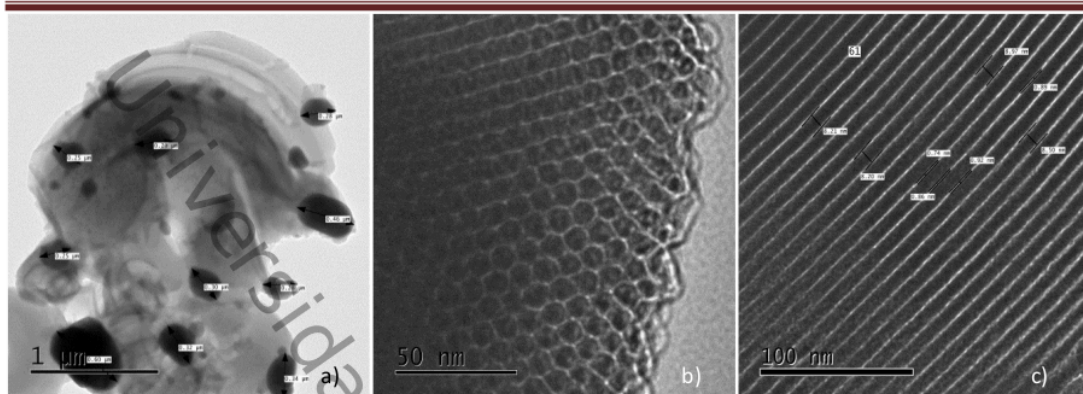


Figura 39. Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra Fe (20 %)/SBA-15.

En la Figura 39, se visualiza el material mesoporo SBA-15 impregnado con Fe, (Fe/SBA-15) en concentración de 20 % en peso del metal. **a)** En la imagen se muestra la estructura del material mesoporoso en forma de fibras y la incrustación de partículas de Fe en estas (imagen más oscura), con diámetro de partícula de 0.25 a 0.60 μm . **b)** En esta imagen se muestra el arreglo hexagonal en forma de panal de abeja, característico de la SBA-15. **c)** En esta última imagen se pueden observar los canales del material mesoporoso, se aprecia que la longitud de los canales es de largo alcance. La distancia entre los canales aproximadamente es de 8.5 nm.

En las micrografías se pudo apreciar que los catalizadores impregnados con Fe y TiO_2 conservaron la estructura del SBA-15, estos catalizadores que tuvieron la concentración más alta en TiO_2 presentaron una disminución significativa en el valor del área específica y en la micrografía de dichos materiales se observó el colapso de la estructura ya que únicamente se apreciaron muchas partículas sin orden como en un material amorfo.

Con estas imágenes de HRTEM características del material mesoporoso ordenado, se confirma la estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$) reportada previamente en la literatura [41] y es acorde con los resultados de DRX's a bajo ángulo.

4.6 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Con esta técnica se procedió a realizar un estudio de los siguientes elementos de la tabla periódica (Tabla 10) en los diferentes catalizadores.

Tabla 10. Elementos encontrados en los diferentes catalizadores

Elemento	Símbolo
Aluminio	Al
Hierro	Fe
Silicio	Si
Titanio	Ti

Después de realizar el análisis a los diferentes catalizadores, se encontraron los siguientes resultados:

Tabla 11. Porcentaje de los elementos químicos encontrados en los catalizadores analizados, antes y después de la reacción

Catalizador	Antes de reacción (%)								Después de reacción (%)			
	Fe (1*)	Si	Ti	Al	Fe (2*)	Si	Ti	Al	Fe	Si	Ti	Al
Fe (5 %)/SBA-15	4.15	19.48	---	---	4.27	42.60	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15	11.55	17.00	---	---	7.09	36.00	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15	7.16	17.41	---	---	11.35	34.84	---	---	9.68	24.60	---	---
Fe (5 %)/SBA-15-TiO ₂ (1 %)	4.53	42.39	0.87	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-TiO ₂ (1 %)	7.87	37.35	0.68	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (1 %)	14.02	32.89	0.57	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (5 %)/SBA-15-TiO ₂ (3 %)	5.17	43.84	1.57	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-TiO ₂ (3 %)	8.31	38.46	1.34	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (3 %)	15.94	39.10	1.34	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (5 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %)	3.52	34.22	1.08	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %)	8.17	40.00	1.25	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15-TiO ₂ (5 %)	13.37	34.11	0.95	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (5 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5 %)	6.05	20.50	---	6.51	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5 %)	12.13	25.11	---	4.14	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (5 %)	3.15	6.31	---	3.90	---	---	---	---	13.50	17.84	---	4.92
Fe (5 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	7.35	28.26	---	4.50	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	8.83	30.84	---	0.04	---	---	---	---	---	---	---	---

Fe (20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (10 %)	3.43	23.12	---	7.29	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (5 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	4.02	32.38	---	5.82	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (10 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	7.13	29.33	---	5.30	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe (20 %)/SBA-15-Al ₂ O ₃ (20 %)	12.02	24.58	---	4.30	---	---	---	---	17.38	19.40	---	6.24
Fe (1*) = Primer análisis realizado antes de la reacción												
Fe (2*) = Segundo análisis realizado antes de la reacción												

Al determinar la composición química a través de Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), se observa que en los resultados del análisis de los catalizadores impregnados con FeCl₃ (cloruro férrico) el Cloro no obtuvo respuesta positiva, por lo que todos los catalizadores con Fe se encontraron libres de cloruros, en la cual se puede observar, además, que el porcentaje para todos los catalizadores analizados corresponden al porcentaje en Fe que se impregnó originalmente, a diferencia de la impregnación que se realizó con el 20 % en peso del metal (Fe), se ve claramente que el Fe que se depositó (20 %) no alcanzó a impregnarse en su totalidad y es por eso que solamente se ve reflejado de un 7-12 % en peso como se muestra en la Tabla 11, por lo tanto, podemos decir que el Fe no se impregnó homogéneamente.

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN CATALÍTICA

5.1 Pruebas de Actividad Catalítica en la Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la Oxidación Catalítica Vía Húmeda (OCVH) del Fenol. Las pruebas de oxidación catalítica se realizaron en un reactor de alta presión tipo Parr (Batch) de acero inoxidable de 600 mL. Las pruebas se realizaron a 160 °C y una presión de 10 bar, utilizando oxígeno como agente oxidante, además de una agitación de 1000 rpm. Se alimentó con una solución de 200 mL a una concentración de 500 ppm de Fenol y utilizando una relación de catalizador de 200 mg. La reacción fue analizada durante 3 h hasta obtener el 100 % de la degradación de Fenol.



Figura 40. Degradación de los catalizadores Fe (5, 10, 20 %)/SBA15.

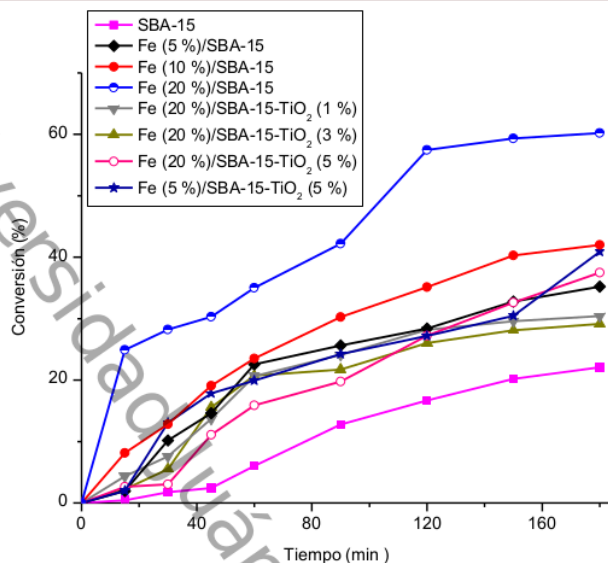


Figura 41. OCVH del Fenol en los catalizadores: SBA-15, Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15.

La actividad catalítica del material mesoporoso SBA-15 modificado con Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %) y Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15, en la degradación de Fenol se comparó con la sílice pura (SBA-15). En la Figura 41, observamos la degradación de Fenol en función del tiempo como indicador de la actividad de los materiales que se llevó a cabo a 180 minutos. Se observa que la conversión de Fenol del soporte (SBA-15) difiere significativamente ya que solo alcanzó el 22 % de degradación, comparándolo con los materiales Fe (20 %)/SBA-15-TiO₂ (1, 3, 5 %), Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15. El orden de las curvas de conversión coincide con la capacidad de degradación; el material más activo fue Fe (20 %)/SBA-15 que alcanzó el 60 % de degradación. Esto parece estar relacionado con efecto del tratamiento térmico que generó la formación de especies de Fe-O-Si durante las calcinaciones e inhibió significativamente la lixiviación del Fe, estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura [49] donde los resultados muestran que el Fe es la principal especie presente tanto dentro, como fuera del soporte; esto pudo verificarse por las diversas caracterizaciones, HRTEM, UV-Vis y por DRX's, donde no se observó la presencia de reflexiones características de Fe₂O₃ por lo que se espera que el hierro actué de manera reducida y esto explica un efecto sinérgico entre las propiedades texturales, estructurales y morfológicas en la degradación de Fenol.

Observamos que el catalizador Fe (10 %)/SBA-15 (que únicamente se calcinó con aire) degradó un 42 %, este material presentó las fases hematita Fe_2O_3 (PDF 33-064 y 1-1053) y magnetita Fe_3O_4 (PDF 190629) que tienen un estado de oxidación Fe^{+3} y Fe^{+4} , lo cual no favoreció una mejora en la OCVH de Fenol, esto muestra que es importante que el hierro esté en estado reducido como en la muestra Fe (20 %)/SBA-15.

La oxidación de Fenol no se logró en los catalizadores a los 120 min de reacción y el número de subproductos intermediarios fueron identificados por Cromatografía de Gases en la solución después de la reacción, de estos subproductos sólo se observaron algunos intermediarios identificados y no identificados (aunque no cuantificados) Tabla 12. La oxidación de la Hidroquinona aumenta en el catalizador Fe (20 %)/SBA-15 que en el caso de la oxidación del Catecol disminuye.

Tabla 12. Intermediarios de la oxidación del Fenol para los diferentes catalizadores

Intermediarios	Fe (5%)/SBA-15	Fe (10%)/SBA-15	Fe (20%)/SBA-15
Hidroquinona	Id.	Id.	Id.
Catecol	Id.	Id.	Id.
Ácido benzoico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Maleico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Oxálico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido Fumárico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Ácido fórmico	N. Id.	N. Id.	N. Id.
Id. Intermediario identificado			
N. Id. Intermediario no identificado			

El mecanismo propuesto por el que se lleva a cabo la reacción de oxidación del Fenol es por radicales libres, que puede ser tanto de un grupo Fenólico como de un Hidroxilo. La oxidación de un grupo aromático puede comenzar por la activación de la molécula de oxígeno o de la molécula de hidrocarburo y el oxígeno puede participar en la reacción como una especie adsorbida en la superficie del catalizador o desde la estructura del óxido metálico. El mecanismo de reacción de la degradación del Fenol puede ser descrito de la siguiente manera: durante los primeros pasos de la reacción, el Fenol es degradado a compuestos aromáticos (como Hidroquinona y Catecol), lo que se observó en el cambio de color de la solución. A las muestras tomadas en el transcurso de la reacción se les realizó lecturas de pH. Los resultados obtenidos fueron: pH inicial en tiempo cero fue de 7.5, en los

cuales no hubo cambios significativos en las lecturas de pH tomadas en los primeros tiempos, observándose a los 120 minutos un pH entre 7.0 y 7.2 terminando a los 180 minutos con un pH aproximado de 6.0 en la mayoría de los catalizadores. En el catalizador de Fe (20 %)/SBA-15 fue el que obtuvo un pH a los 120, 150 y 180 min de 4.5, 4.3 y 4.2 respectivamente, esto indica la presencia de ácidos orgánicos carboxílicos al final de la reacción como son: ácido maleico, ácido oxálico y ácido fórmico los cuales fueron identificados por cromatografía de gases. Estos ácidos carboxílicos formados son los que dan aproximadamente un pH de 4.0 a los 180 minutos de la reacción, la presencia de estos ácidos dan como resultado que la solución final sea incolora; lo que indica que los intermediarios aromáticos (Hidroquinona y Catecol) ya no estén presentes en la solución, estos resultados son acorde a lo reportado por otros autores [49-51].

El mecanismo por el que se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción entre la especie de Fe (III)/Fe (II) inmovilizadas, pueden ser responsable de parte de la actividad y la estabilidad de los catalizadores heterogéneos (Figura 42). Por lo tanto, compuestos orgánicos como el Fenol se adsorberá sobre la superficie del catalizador, más probablemente en la vecindad de iones activos de hierro, aunque la adsorción sobre otros sitios no debe descartarse. De hecho, se han formado iones de hierro (III) que pueden ser oxidantes efectivos para la degradación directa de Fenol o intermediarios de la reacción [52]. El grado de mineralización y composición química de subproductos procedentes de la oxidación parcial de Fenol dependerá de las condiciones de reacción. Finalmente, los intermediarios oxigenados pueden desorberse en la solución acuosa.

Santos *y col*, quienes han demostrado que la composición del medio de reacción, tiene una influencia crítica en la lixiviación de las especies metálicas soportadas sobre catalizadores heterogéneos en procesos de oxidación en aire húmedo [53].

Esto se atribuye a la formación de complejos orgánicos metálicos estables con la especie de hierro soportado. Algunos de ellos experimentan su propia extracción de la superficie del catalizador cuando los subproductos de la oxidación se desorben. En este sentido, en los procesos de OCVH, se supone que este mecanismo es responsable de la disolución parcial de hierro que puede actuar como fuente homogénea de iones de hierro para mejorar el rendimiento catalítico general.

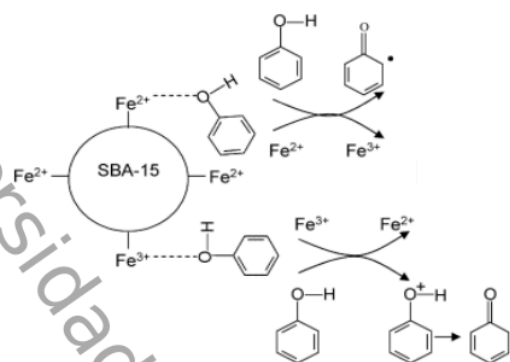


Figura 42. Mecanismo de reacción del Fe en la degradación de Fenol [52].

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar en forma reproducible el material mesoporoso ordenado tipo SBA-15 y SBA-15 modificado con Titanio y Alúmina. Mediante la caracterización Físicoquímica, se confirmó que se trata de un material mesoporoso ordenado con estructura hexagonal en dos dimensiones ($p6mm$), con elevada área específica, distribución estrecha de poros y morfología típica de este material.

Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (N_2) de todos los soportes y catalizadores fueron de tipo IV y el lazo de histéresis de estos materiales fue H1 de acuerdo con la IUPAC, y la distribución de los poros evidencian una distribución unimodal.

El análisis de las propiedades texturales de la SBA-15 reveló que poseen una alta área superficial específica ($755 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen de poro en promedio de $0.98 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro promedio de poro de 6.6 nm . Al ser modificado con Titania y Alúmina muestran disminución en las propiedades texturales, sin perder su arreglo estructural debido a la incorporación del óxido de hierro. Se observa también una disminución en el área superficial y el volumen de poro conforme se incrementa el porcentaje de Fe incorporados a la mesoestructura de los materiales.

Los resultados de DRX's a bajo ángulo indican que los soportes y catalizadores, tienen una estructura hexagonal en dos dimensiones característica de un material mesoporoso ordenado ($p6mm$) y al soportar Fe a diferentes concentraciones Fe (5, 10, 20 %)/SBA-15 la estructura se mantiene, lo que sugiere un alto grado de simetría hexagonal después de la calcinación a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que muestra además que se tiene una buena estabilidad hidrotérmica. A alto ángulo se observó la fase hematita y magnetita cuando se calcina en aire y muestra picos más intensos a mayor contenido de metal y, al reducir con hidrógeno se tiene Fe metálico.

Los resultados de UV-Vis confirman que el Fe se ha incorporado exitosamente en la estructura. En cuanto a la Microscopía Electrónica de Barrido, se observó que el sólido mesoporoso logrado forman conglomerados con apariencia de fibras alargadas, esferas y tipo lazos que miden $\pm 1 \mu\text{m}$ de diámetro y pueden alcanzar los $5 \mu\text{m}$ de largo, las cuales se

agregan unas después de otras y da la impresión de formar largas "cadenas" de más de 40 μm . Los sólidos con 20 % de Fe obtenidos por impregnación muestran pequeñas partículas menores a 1 μm y de formas irregulares lo cual puede estar asociado a la inclusión del Fe en la estructura de la SBA-15.

En las micrografías HRTEM se pudo visualizar el ordenamiento hexagonal de los poros del material mesoporoso, los cuales son parecidos a un panal de abejas. También se observó que el orden es de largo alcance en las partículas. Sus distancias interplanares obtenidas por el programa Digital Micrograph no tuvieron muchas variaciones, ya que se realizaron de 4 a 5 lecturas en diferentes números de picos.

El material más activo fue Fe (20 %)/SBA-15 que alcanzó el 60 % de degradación. Esto parece estar relacionado con el efecto del tratamiento térmico que generó la formación de especies de Fe-O-Si durante las calcinaciones e inhibió significativamente la lixiviación del Fe. Esto pudo verificarse por las diversas caracterizaciones HRTEM, UV-Vis el cual indica Fe tetraédrico y por DRX's, donde no se observó la presencia de reflexiones características de Fe_2O_3 por lo que se espera que el hierro actué de manera reducida y esto explica un efecto sinérgico entre las propiedades texturales, estructurales y morfológicas en la degradación del Fenol.

Los subproductos intermediarios fueron identificados por Cromatografía de Gases, la Hidroquinona y Catecol sólo fueron identificados en todos los catalizadores. El mecanismo propuesto por el que se llevó a cabo la reacción de oxidación del Fenol es por radicales libres.

REFERENCIAS

- [1] «Comisión Nacional del Agua,» (2012). [En línea]. Available: <http://www.cna.gob.mx>.
- [2] «Canadian Environmental Protection act, Priority substances List Assessment Report: Phenol,» (1999). [En línea]. Available: www.ec.gc.ca.
- [3] H. V. B. O. G. M. K.-B. a. J. U. Jordan W., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag), (2002).
- [4] J. D. T. B. Brown V.M., *Water Res*, vol. 1, pp. 587, (1967).
- [5] C. F. E. Clayton George. D., *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4th ed.*; John Wiley & Sons Inc, New York 2A, pp. 132, (1994).
- [6] D. S. J. B. M. R. L. J. H. M. B. Junior A.F.S., n° 138, pp. 325-330, (2006).
- [7] G. C. Benali M., *Journal of Env. Eng. Sc.*, vol. 6, pp. 543-552, (2007).
- [8] Zimmermann, *U.S. Patent 2665249*, (1950).
- [9] B. F. M. D. R. F. Kolaczowski S.T., *Process Safety and Environmental Protection.*, n° 75, pp. 257-265, (1997).
- [10] K. G. P. K. J. J. K. H. S. J. Masende Z.P., *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 41, pp. 247-267, (2003).
- [11] V. J. S. W. Suranjana V.M., *Koream Chem Soc. Vol 33, N. 9, 3009.*, (2012).
- [12] D. I. M. A. B. J. J. D. D. Keav S., *Catalysis B: Environmental*, pp. 150-151, 402-410, (2014).
- [13] V. L. T. L. W. C. L. M. H. M. Zukerman R., «Effect of silica wall microporosity on the state and performance of TiO₂ nanocrystals in SBA-15 matrix. Micropor. Mesopor. Mat.,» vol. 116, pp. 237-245, (2008).
- [14] W. I. Tao X., *Catalysis Today*, pp. 51, 233, (1999).
- [15] C. A., *Chem. Rev.*, pp. 97, 2373, (1997).
- [16] V. G. R. L.-M. M. M. Aguado J., *J. Catalysis Today*, pp. 75, 95, (2002).
- [17] M. E. V. d. H. P. Z. D. C. R. K. L. Luan Z., *Chem Mater. vol. 1, 3680.*, (1999).
- [18] Z. W. Z. L. Y. Q. W. Z. F. Z. L. C. Li Y., *J. Phys. Chem B.*, pp. 108, 9739, 2004.
- [19] M. S. Wei W., *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 153-157, (2006).

- [20] Z. F. H. X. F. F. J. Z. P. C. M. E. H. R. V. S. A. Q. Y. a. C. L. Ying L., *J. Phys. Chem. B.*, n° 26114-26121, pp. 110, (2006).
- [21] J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., *Science*, n° 548, pp. 279, (1998).
- [22] T. V. L. L. B. M. C. Benamor, «Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. Micropor. Mesopor. Mat.,» vol. 153, pp. 100-114, (2012).
- [23] Y. J. Z. C. Z. J. H. H. Z. Huang H., *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry.*, (2010).
- [24] N. R. V. S. A. V. M. P. E. B. V. K. V. D. I. K. O. Trukhan, de *Micropor. Mesopor. Mater.*, pp. 59, 73 (2003).
- [25] R. M., «Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: degradation, desmineralization and biodegradability enhancement. Tesis Doctoral. Universitat of Barcelona, España.,» (2003). [En línea]. Available: http://www.tdx.cesca.es/tesis_ub/available/tdx-0718103115659/tol208.pdf.
- [26] M. W. H. J. Z. L. P. H. X.Q. Wang, *Elsevier B.V.*, (2004).
- [27] T. J. P. J. F. K. A. D. B. G. S. C. Bhargava S. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 1221-1258, (2006).
- [28] T. M. T. B. A. B. C. Beck, *J. Catalysis*, n° 428, pp. 204, (2001).
- [29] J. M. Z. Z. L. Q. H. Cheng, *Chem Mater.*, vol. 7, pp. 663-671, (1995).
- [30] U. S. Roberto Rinaldi, «Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H₂O₂,» *Journal of Catalysis.*, pp. 109-116, 227, (2004).
- [31] D. J. D. Steve S. Zumdahl, *Chemical principles. Brooks/Cole.*, vol. 7, pp. 506, (2013).
- [32] D. R. H. J. Michael F. Ashby, «Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño,» de *Materiales para Ingeniería 2.*, Editorial Reverté, pp. 204, (2009).
- [33] A. V. Flodström K., «Microp. and Mesop. Mat.,» pp. 59, 167-176, (2003).
- [34] E. P. & T. E. Brunauer S., *Journal of the American Chemical Society.*, n° 60, pp. 309-319., (1938).
- [35] J. G. & H. P. Barret P., *Journal of the American Chemical Society.*, n° 73, pp. 373-380, (1951).

- [36] J. Spence, de *High-Resolution Electron Microscopy*, New York, Oxford University Press, (2003).
- [37] L. L. L. Z. X. D. H. Z. Z. W. X. y. o. Meng, «Preparation of ceria zirconia solid solution with enhanced oxygen storage capacity and redox performance.,» de *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, , pp. 164-171, (2010).
- [38] J. F. Q. H. N. M. G. F. B. C. G. Zhao D.Y., *Science*, pp. 279, 548, (1998).
- [39] A. V. Flodström K., «Microp. and Mesop. Mat.,» pp. 59, 167-176, (2003).
- [40] L. B. S. K. Newalkar, de *Chem. Mater*, 13, pp. 4573-4579, (2001).
- [41] G. K. A. C. J. M. J. Taghavimoghaddam, «Catal. A - Chem.,» pp. 277, 379, (2013).
- [42] «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.,» *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, pp. 603-619, (1985).
- [43] H. T. H. B. F. G. G. M. F. L. J. R. Sanjine S, *Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 2945, (1994).
- [44] L. B. L. F.-Q. J. J. J. Chen, *Phys. Chem. Solids*, vol. 62, pp. 1257, (2001).
- [45] W. T. A. y. H. M. R. Choi, *J. Phys. Chem.*, n° 13669-13679, pp. 98, (1994).
- [46] M. A. M. V. A.S. Diez, *J. Brazil. Chem. Soc.*, n° 1542, pp. 26, (2015).
- [47] F. A. M. T. P. K. N. S. A. E. S. H. Sayilkan, «Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS lights.,» *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 127-134, (2008).
- [48] G. V. G. R. y. M. J. Calleja, «Síntesis y aplicación de materiales mesoestructurados: experiencia del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la universidad Rey Juan Carlos.,» *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, n° 4, pp. 31-42, (2003).
- [49] Ohta, H., S. Goto and H. Teshima (1980). "Liquid-phase oxidation of phenol in a rotating catalytic basket reactor." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19 (2): 180-185.
- [50] Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J., Fogar, K., Akolekar, D. B., Gocott, S. C. (2006) *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1221.
- [51] Mohite R. G, Garg A. (2017). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 468-478.

- [52] Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, F. Garcia-Ochoa, Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalyst: Causes and effects, Appl. Catal. B. Environ. 61 (2005) 323-333.
- [53] Papadaki, R.J. Emery, M.A. Abu-Hassan, A. Diaz-Bustos, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, Sonocatalytic oxidation process for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents, Sep. Purif. Technol. 34 (2004) 35-42.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULOS PARA LA IMPREGNACIÓN A VOLUMEN DE PORO DE LA SBA-15 CON Fe (5, 10, 20 %)

Al 5 % de Fe

Peso Molecular $\text{FeCl}_3 = 270.30 \text{ g}$

Peso Molecular Fe = 55.547 g

Se dividen los pesos moleculares:

$$\frac{PM \text{ FeCl}_3 = 270.30 \text{ g}}{PM \text{ Fe} = 55.547 \text{ g}} = 4.866 \text{ g}$$

Al 5 % = 4.866 g x 0.05 = 0.2433 g de FeCl_3

Se agregaron 0.2433 g de FeCl_3

Para calcular los gramos de SBA-15:

1 g SBA-15 – 0.05 = 0.95 g SBA-15

Se ocuparon 0.95 g de SBA-15

*en 2 mL de agua destilada se disolvieron los 0.2433 g de FeCl_3

*de la solución que se obtuvo se agregó gota a gota a los 0.95 g SBA-15.

Al 10 % de Fe

Peso Molecular $\text{FeCl}_3 = 270.30 \text{ g}$

Peso Molecular Fe = 55.547 g

Se dividen los pesos moleculares:

$$\frac{PM \text{ FeCl}_3 = 270.30 \text{ g}}{PM \text{ Fe} = 55.547 \text{ g}} = 4.866 \text{ g}$$

Al 10 % = 4.866 g x 0.10 = 0.4866 g de FeCl_3

Se agregaron 0.4866 g de FeCl_3

Para calcular los gramos de SBA-15:

1 g SBA-15 – 0.10 = 0.90 g SBA-15

Se ocuparon 0.90 g de SBA-15

*en 2 mL de agua destilada se disolvieron los 0.4866 g de FeCl_3

*de la solución que se obtuvo se agregó gota a gota a los 0.90 g SBA-15.

Al 20 % de Fe

Peso Molecular FeCl_3 = 270.30 g

Peso Molecular Fe = 55.547 g

Se dividen los pesos moleculares:

$$\frac{PM \text{ FeCl}_3 = 270.30 \text{ g}}{PM \text{ Fe} = 55.547 \text{ g}} = 4.866 \text{ g}$$

Al 20 % = $4.866 \text{ g} \times 0.20 = 0.9732 \text{ g}$ de FeCl_3

Se agregaron 0.9732 g de FeCl_3

Para calcular los gramos de SBA-15:

$1 \text{ g SBA-15} - 0.20 = 0.80 \text{ g SBA-15}$

Se ocuparon 0.80 g de SBA-15

*en 2 mL de agua destilada se disolvieron los 0.9732 g de FeCl_3

*de la solución que se obtuvo se agregó gota a gota a los 0.80 g SBA-15.

ANEXO B. CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS

Clasificación de isotermas de adsorción

La mayoría de las isotermas de Fisisorción podrían ser agrupadas en seis tipos mostrados en la Figura 1. En muchos casos la suficientemente baja superficie de cobertura la isoterma se reduce a una forma lineal, la cual es algunas veces referida como la región de la ley de Henry, que nos dice que la región lineal podría caer posteriormente a la presión experimental más baja medible.

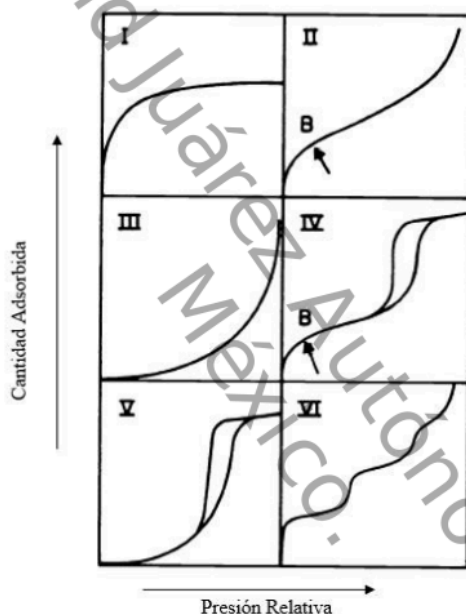


Figura 1. Tipos de Isotermas de fisisorción.

Las isotermas de adsorción sirven para obtener información sobre la morfología y topología de la estructura porosa de los materiales en fase sólida. Así, las isotermas **Tipo I** son características de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforma a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy fuertes, de tal forma que a muy bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente se encuentran llenos de condensado capilar. Generalmente el incremento de la presión no causa un aumento apreciable en la cantidad adsorbida. Las isotermas reversibles (con respecto a los procesos de adsorción y desorción) del **Tipo II** están asociadas con materiales cuyos poros son más anchos que profundos, por lo cual se

consideran “no porosos” o macroporosos; la característica principal de este tipo de isothermas es la formación de lo que se denomina monocapa, término asociado con el recubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre toda la superficie del adsorbente; el incremento de la presión de vapor provoca la formación de lo que se denomina multicapa.

Se admite frecuentemente que el *punto B*, ver Figura 1, denominado “rodilla”, señala el momento aproximado en que el recubrimiento de la monocapa es completo y empieza la formación de la multicapa [50]. En las isothermas **Tipo III**, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles (liofóbicas). Las isothermas **Tipo IV**, están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociados con los fenómenos irreversibles de condensación y evaporación capilar [50] dentro de los poros del adsorbente. La parte inicial de este tipo de isothermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma que la correspondiente a una isoterma Tipo II. La isoterma **Tipo V** es poco frecuente, se parece al Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En las isothermas Tipo VI, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble. La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la información secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

Histéresis de adsorción

La clasificación adoptada por la IUPAC considera cuatro tipos de ciclos de histéresis los cuales son identificados de acuerdo al carácter de la inclinación de las curvas límite ascendente y descendente. A partir de esta clasificación, se han intentado asociar algunos mecanismos particulares de llenado o de vaciado de poros con geometrías específicas. La Figura 2 representa esta clasificación.

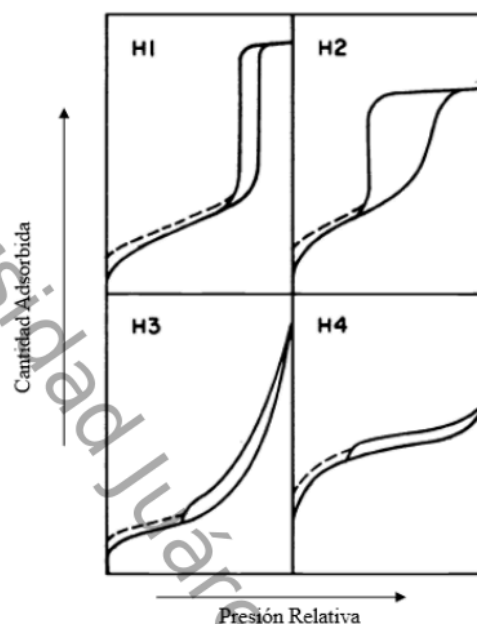


Figura 2. Tipos de Histéresis de adsorción

El ciclo de **histéresis H1** (correspondiente al tipo A de Boer) está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes en cuanto al tamaño de éstos. El **Tipo H2** (Tipo E de Boer) está asociado con poros con forma de *tintero* (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. Debido a esto surge la *percolación* (cavitación) de la fase vapor representado por la caída abrupta de la rama de desorción. El **tipo H3** pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas. Por último, el **tipo H4** es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras. Un rasgo común de muchos ciclos de histéresis es cuando la rama de desorción se une bruscamente con la de adsorción, lo cual conduce al cierre del ciclo, a una presión relativa independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende de la naturaleza del adsorbible.

ANEXO C. CÁLCULOS DEL PARÁMETRO DE RED (a_0) Y ESPESOR DE PARED (t)

En estructuras mesoporosas con simetría hexagonal el valor del parámetro de red de la celda unidad hexagonal se calcula de la siguiente manera:

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}}$$

donde:

$d(100)$ =distancia entre centro de poros que se obtiene por la Ley de Bragg, usando la posición de la primera línea de refracción.

Y el “espesor de pared” (t) se calcula con:

$$t = a_0 - d_p$$

a_0 = parámetro de red.

d_p = diámetro de poro obtenido de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 .

Por lo tanto, para la SBA-15 el pico más intenso= 0.88

$$2\theta = 0.88 \quad \theta = \frac{0.88}{2} = 0.44$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.5406}{2 \sin 0.44} = \frac{1.5406}{0.0153} = 10.03 \text{ nm}$$

$$a_0 = \frac{2(10.03)}{\sqrt{3}} = 11.58 \text{ nm}$$

$$t = a_0 - d_p$$

$$t = 11.58 \text{ nm} - 6.6 \text{ nm} = 4.98 \text{ nm}$$

Fe/SBA-15 modificado con titanía y alúmina en la reacción de Oxidación Catalítica Vía Húmeda del Fenol

ORIGINALITY REPORT

17%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	www.scielo.cl Internet	264 words — 2%
2	eprints.uanl.mx Internet	206 words — 1%
3	itzamna.bnct.ipn.mx Internet	201 words — 1%
4	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Internet	198 words — 1%
5	issuu.com Internet	184 words — 1%
6	Rodriguez, Celia Rodriguez. "Represion Catabolica Por Nitrogeno Y Homeostasis Cationica en la Levadura Hansenula Polymorpha: Papel De Ure2 Y De La Calcineurina", Universidad de La Laguna (Canary Islands, Spain), 2022 ProQuest	144 words — 1%
7	www.yumpu.com Internet	139 words — 1%
8	smctsm.org.mx Internet	136 words — 1%

9	riaa.uaem.mx Internet	120 words — 1%
10	justmel.blog.rendez-vous.be Internet	118 words — 1%
11	www.coursehero.com Internet	105 words — 1%
12	superficiesyvacio.smctsm.org.mx Internet	96 words — 1%
13	www.eae-publishing.com Internet	89 words — 1%
14	www.researchgate.net Internet	86 words — 1%
15	docplayer.es Internet	77 words — 1%
16	es.wikipedia.org Internet	77 words — 1%
17	www.ceiich.unam.mx Internet	60 words — < 1%
18	core.ac.uk Internet	57 words — < 1%
19	tdx.cat Internet	57 words — < 1%
20	bdigital.unal.edu.co Internet	54 words — < 1%
21	www.uttab.edu.mx Internet	53 words — < 1%

22

www.biblioteca.uma.es

Internet

49 words — < 1%

23

repository.udca.edu.co:8080

Internet

27 words — < 1%

24

br.123dok.com

Internet

23 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES

EXCLUDE MATCHES

OFF

< 20 WORDS